



# ESPECTROSCOPÍA DE MUY ALTA RESOLUCIÓN CON DOS LÁSERES

TESIS DOCTORAL

**TERESA DE LOS ÁNGELES CUETO SENRA**

---

*Directores: DR. JOSÉ LUIS DOMÉNECH MARTÍNEZ, DR. VÍCTOR JOSÉ HERRERO  
RUÍZ DE LOIZAGA. Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC)*

*Tutor: DR. BRUNO MARTÍNEZ HAYA. Universidad Pablo de Olavide (UPO)*

UNIVERSIDAD PABLO DE OLAVIDE  
FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES  
DEPARTAMENTO DE SISTEMAS FÍSICOS, QUÍMICOS Y NATURALES

SEVILLA, NOVIEMBRE 2015

---







VºBº Director de Tesis: Dr. D. José Luis Doménech Martínez

A stylized, handwritten signature in blue ink, featuring a large, circular initial 'D' followed by several loops and a long, sweeping horizontal stroke.

VºBº Codirector de Tesis: Dr. D. Víctor José Herrero Ruiz de Loizaga

A handwritten signature in blue ink, written in a cursive style that clearly shows the first letters of the first and last names, 'V' and 'H'.

VºBº Tutor de Tesis: Dr. D. Bruno Martínez Haya

A handwritten signature in blue ink, featuring a series of vertical, wavy lines that form the letters, with a small star-like mark at the end.



*“Dimidium facti, qui coepit, habet:*

*sapere aude, incipe”*

*(“Quien ya ha comenzado, ya ha hecho la mitad:*

*atrévete a saber, empieza”)*

*Horacio*

*“Es gibt eine treibende Kraft, die stärker ist als Dampf, Elektrizität und*

*Atomenergie: der Wille”*

*(“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la*

*energía atómica: la voluntad”)*

*Albert Einstein*

*A mis padres..*





# ÍNDICE

## PRÓLOGO

## CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN ESTIMULADA EN FIBRAS HUECAS DE CRISTAL FOTÓNICO.....	9
1.1.1 Espectroscopía Raman Coherente o Estimulada .....	9
1.1.2 Espectroscopía Raman Estimulada de Pérdida.....	10
1.1.3 Fibras ópticas huecas de cristal fotónico (HCPCF).....	13
1.2 ESTUDIO DE IONES MOLECULARES.....	16
1.2.1 Espectroscopía Infrarroja de alta resolución por diferencia de frecuencias ópticas .....	16
1.2.2 Generación de iones .....	21
1.2.3 Cinética de iones en plasmas fríos .....	24
Plasmas.....	24
Plasmas Fríos .....	27
Procesos cinéticos en plasmas fríos.....	28

## CAPÍTULO 2: SISTEMA EXPERIMENTAL

2.1 SISTEMA DE LÁSERES VISIBLES.....	33
2.1.1 Láser de Ar <sup>+</sup> .....	33
Descripción .....	33
Sistema de estabilización de frecuencia.....	35

2.1.2 Láser de colorante.....	50
Descripción .....	50
Sistema de estabilización de frecuencia.....	53
2.1.3 Medida de la frecuencia del láser de colorante .....	55
2.1.4 Solapamiento y mezclado de los dos láseres.....	57
2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN ESTIMULADA EN HCPCF	61
2.2.1 Sistema experimental .....	61
2.2.2 Inyección de los haces en la fibra .....	66
2.2.3 Llenado y vaciado de gases de la fibra.....	67
2.2.4 Detección en fase del haz de prueba.....	69
2.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE IONES MOLECULARES .....	70
2.3.1 Enfoque y re-colimación de los haces visibles.....	70
2.3.2 Cristal de $\text{LiNbO}_3$ .....	73
2.3.3 Célula de descarga en cátodo hueco.....	75
2.3.4 Sistema de bombeo y mezcla de gases .....	79
2.3.5 Generación de la descarga.....	80
2.3.6 Detección: Amplificadores lock-in, Doble modulación y Amplificador autobalanceado .....	82
Detección en fase: amplificadores lock-in .....	82
Técnica de doble modulación .....	84
Amplificador autobalanceado .....	87

Adquisición de datos.....	88
2.4 CINÉTICA DE IONES MOLECULARES.....	90
2.4.1 Reactor de plasmas.....	90
2.4.2 Espectrómetros de masas .....	93
2.4.3 Sonda de Langmuir .....	101
<b>CAPÍTULO 3: ESPECTROSCOPIA RAMAN ESTIMULADA EN FIBRAS HUECAS DE CRISTAL FOTÓNICO</b>	
3.1 MOTIVACIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVO .....	111
3.2 ESPECTRO DEL PAR DE FERMI $\nu_1/2\nu_2$ EN EL CO <sub>2</sub> .....	112
3.2.1 Rama Q de la componente $\nu_1$ .....	112
Antecedentes .....	112
Resultados y discusión.....	113
3.2.2 Rama Q de la componente $2\nu_2$ .....	116
Antecedentes .....	116
Resultados y discusión.....	117
3.3 ESPECTRO DE LA RAMA Q EN EL O <sub>2</sub> .....	121
Antecedentes .....	121
Resultados y discusión.....	121
3.4 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO.....	123
Conclusiones.....	123
Perspectivas de futuro.....	125

## CAPÍTULO 4: ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA DEL $\text{NH}_3\text{D}^+$

4.1 MOTIVACIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVO .....	129
4.2 ESTUDIOS CINÉTICOS PREVIOS .....	133
4.3 CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	135
4.4 RESULTADOS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.....	139

## CAPÍTULO 5: ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA DEL $\text{ArH}^+$

5.1 MOTIVACIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVO .....	151
5.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	154
5.3 RESULTADOS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.....	156

## CAPÍTULO 6: CINÉTICA DE IONES EN PLASMAS FRÍOS DE $\text{Ar}/\text{H}_2$

6.1 MOTIVACIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVO .....	171
6.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	174
6.3 MODELO CINÉTICO .....	175
6.4 RESULTADOS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.....	179

## CAPÍTULO 7: RESUMEN, CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO .....

	191
--	-----

BIBLIOGRAFÍA .....	201
--------------------	-----

PUBLICACIONES .....	211
---------------------	-----

ANEXO .....	215
-------------	-----

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS .....	223
----------------------------------	-----





## PRÓLOGO





En esta Memoria se describe, en primer lugar, el montaje y puesta a punto de dos técnicas de espectroscopía láser de alta resolución: Espectroscopía Raman estimulada y absorción de radiación infrarroja generada por mezcla de frecuencias, así como las aplicaciones y los resultados de los estudios a los que estas técnicas han dado lugar. En segundo lugar, se describe la investigación realizada sobre la cinética de reacción de una de las especies estudiada por vía espectroscópica.

Hay diferencias notables entre los mecanismos físicos que sustentan las dos técnicas espectroscópicas. Sin embargo, conviene resaltar varios aspectos comunes a éstas, que permiten su coexistencia en el mismo laboratorio y se benefician de ella. Desde un punto de vista práctico, en ambas técnicas se emplean dos láseres visibles (uno de  $\text{Ar}^+$  de frecuencia fija anclado a una línea hiperfina del  $^{127}\text{I}_2$  y un láser sintonizable de colorante, también estabilizado en frecuencia), la escala de frecuencias se calcula como diferencia en frecuencia de ambos láseres y la resolución instrumental es mejor que la anchura Doppler de las transiciones que se estudian. Por otra parte, las dos técnicas permiten acceder a transiciones de vibración rotación en gases moleculares, posibilitando que se explote la sobradamente conocida complementariedad entre las espectroscopías infrarroja y Raman.

La Espectroscopía Raman Estimulada (SRS) se basa en el acoplamiento entre ambos láseres a través de las resonancias de la susceptibilidad eléctrica no lineal de tercer orden de la muestra. De esta manera, cuando los dos láseres se enfocan sobre una muestra y la frecuencia diferencia entre las de los dos láseres coincide con una transición Raman permitida, el haz de alta frecuencia pierde potencia, mientras que el de baja frecuencia, gana. La molécula en cuestión es excitada hasta el nivel de energía superior de la transición cerrando el balance energético. En este trabajo, se ha usado el láser de  $\text{Ar}^+$  (de mayor frecuencia) como láser de prueba, sufriendo una pérdida de potencia, de ahí que la técnica utilizada sea la Espectroscopía Raman Estimulada de Pérdida (SRLS), también conocida como Espectroscopía Raman Inversa.

Esta técnica nos ha permitido demostrar la eficiencia de una fibra hueca de cristal fotónico (en adelante HCPCF de las siglas en inglés de “Hollow Core Photonic Crystal Fiber”) como célula de gases, debido a la mayor longitud de interacción y al gran confinamiento de los gases y la radiación electromagnética dentro de ella. Así, se ha observado que la Espectroscopía Raman Estimulada de alta resolución puede beneficiarse de este tipo de fibras, permitiendo el uso de láseres continuos de alta pureza espectral y potencia moderada y aumentando la sensibilidad de la técnica

hasta niveles comparables con la que se alcanza usando láseres pulsados. Esta magnificación de la sensibilidad se ha ilustrado con los espectros de las ramas Q de dos moléculas distintas: dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y oxígeno molecular ( $^{16}\text{O}_2$ ).

La generación de radiación infrarroja por mezcla de frecuencias, en cambio, se basa en una interacción paramétrica: dos ondas electromagnéticas interaccionan con el medio y la polarización inducida en éste a la frecuencia diferencia actúa como emisor de ondas a esta frecuencia. El balance de energía del proceso se cierra sin depositar energía en el medio. La radiación generada es colimada, monocromática y sintonizable, y su anchura espectral limita la resolución instrumental alcanzable. Este mecanismo es la base de un espectrómetro de absorción infrarroja en el que la radiación infrarroja es generada por mezcla de frecuencias ópticas entre los láseres visibles ( $\text{Ar}^+$  y colorante) en un cristal no lineal de Niobato de Litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) alojado en un horno de temperatura controlable, siguiendo el esquema desarrollado originalmente en 1974 por Alan Pine. En este trabajo se ha utilizado un espectrómetro infrarrojo de este tipo que fue diseñado y construido en el Departamento de Física Molecular del Instituto de Estructura de la Materia (IEM) por José Luis Doménech. Dicho espectrómetro se ha actualizado y reubicado en esta Tesis, introduciendo numerosas modificaciones y mejoras que se detallarán en la parte experimental.

Con esta técnica se ha llevado a cabo el estudio de dos iones moleculares de interés astrofísico generados en plasmas: amonio monodeuterado ( $\text{NH}_3\text{D}^+$ ) y argón protonado ( $\text{ArH}^+$ ), permitiendo en el primer caso su identificación en el espacio. Las medidas espectroscópicas se han realizado en una célula multipaso con descarga en cátodo hueco. Para mejorar la sensibilidad se ha modulado la amplitud tanto del haz infrarrojo como de la descarga y la señal infrarroja se ha detectado mediante detección sensible a la fase con un amplificador lock-in. Las condiciones (reactivos y sus proporciones, así como flujo total) que optimizan la formación de las especies de interés se han estimado previamente por medio de medidas realizadas en el Laboratorio de Plasmas Fríos del Departamento, con detección mediante espectroscopía de masas, para asegurar un aprovechamiento óptimo del tiempo en las observaciones espectroscópicas. Los valores últimos se han seleccionado empíricamente para maximizar la concentración del ion molecular de interés.

Para finalizar, en esta Memoria se incluye un estudio sobre la cinética de los procesos de formación y destrucción en plasmas de  $\text{Ar}/\text{H}_2$

de una de las especies iónicas estudiadas por espectroscopía, el ion  $\text{ArH}^+$ . El plasma en este caso se ha estudiado en un reactor de cátodo hueco del Laboratorio de Plasmas Fríos.

Se han utilizado distintas técnicas para el diagnóstico del plasma: las concentraciones de iones se han determinado mediante espectrometría de masas, las temperaturas y densidades electrónicas se han medido con sondas de Langmuir y el análisis de las distribuciones iónicas observadas experimentalmente se ha realizado con un modelo cinético simplificado desarrollado en el grupo, con objeto de identificar las principales fuentes y sumideros de los iones principales en el plasma ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{ArH}^+$  and  $\text{H}_3^+$ ). En dicho modelo se han considerado los procesos más relevantes tanto en fase gas como en superficie.

El contenido de esta Memoria se ha organizado en siete capítulos. La estructura que se ha seguido obedece de un lado, a la cronología de los experimentos y, de otro, a la parte común que las técnicas espectroscópicas utilizadas presentan.

El primer capítulo consta de unos breves fundamentos teóricos de las distintas técnicas empleadas. Se han distribuido por un lado los relacionados con la Espectroscopía Raman Estimulada de gases en fibras huecas de cristal fotónico y, por otro, los correspondientes al estudio de iones moleculares de interés en Astrofísica, agrupando en esta sección tanto la Espectroscopía Infrarroja de alta resolución como la Cinética de iones en plasmas fríos.

El segundo capítulo contiene la descripción del sistema experimental, atendiendo tanto a la disposición de los elementos como al orden seguido en los experimentos. Así, se ha comenzado por el sistema de láseres visibles (parte común en las técnicas espectroscópicas), donde se explican no sólo los dos láseres y sus correspondientes sistemas de estabilización, sino también el solapamiento y mezclado de ambos y el uso de un ondámetro para medir la frecuencia del láser de colorante. A continuación, se describen las características específicas de los cuatro estudios que se exponen en esta Tesis, incluyendo el sistema de ópticas en los estudios espectroscópicos, la inyección de la fibra y su sistema de bombeo de gases en el primero, la generación y detección de los iones de interés en el segundo y tercero y el reactor de plasmas y las técnicas para su diagnóstico en el cuarto.

Los capítulos tercero al sexto, ambos incluidos, corresponden a cada uno de esos estudios. En ellos se recogen los antecedentes históricos, la motivación y objetivos de los trabajos, las condiciones experimentales específicas y los resultados y conclusiones obtenidos.

El capítulo séptimo contiene un resumen de los resultados y de las conclusiones que de ellos se han extraído así como las perspectivas de futuro.

La bibliografía global se ha reunido al final de la Memoria, junto con una lista de las publicaciones a que este trabajo ha dado lugar. Se incluyen además los esquemas de los dispositivos electrónicos diseñados y construidos “ex profeso” en esta Tesis y un índice de las tablas y figuras expuestas a lo largo del manuscrito.

Este trabajo se ha realizado en su totalidad en el Departamento de Física Molecular del Instituto de Estructura de la Materia del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, entre los laboratorios de Espectroscopía Láser y Plasmas Fríos. Su desarrollo se enmarca dentro del proyecto del MINECO “Espectroscopía láser de gases de interés en la atmósfera o en procesos de combustión” FIS2009-08069 y del proyecto Consolider Ingenio-2010 Astromol “Astrofísica Molecular: La era de Herschel y Alma” CSD2009-00038.

# CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS



## 1.1 ESPECTROSCOPÍA RAMAN ESTIMULADA EN FIBRAS HUECAS DE CRISTAL FOTÓNICO

### 1.1.1 Espectroscopía Raman Coherente o Estimulada

El conjunto de técnicas espectroscópicas basadas en el efecto Raman y en las que la señal depende de una forma no lineal de la potencia del campo electromagnético se agrupa bajo el nombre de Espectroscopías Raman No lineales, Coherentes o Estimuladas. En general, son procesos en los que tres ondas electromagnéticas a frecuencias  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  y  $\omega_3$ <sup>1</sup>, respectivamente, se acoplan a través de la susceptibilidad eléctrica de tercer orden  $\chi^{(3)}$  del medio para producir una cuarta onda a frecuencia  $\omega_4$ , cumpliéndose de un modo general:  $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$ . Al barrer  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  u  $\omega_3$ , cada vez que la diferencia entre dos de ellas corresponde a una transición Raman activa del medio de frecuencia  $\omega_R$ , la señal generada a  $\omega_4$  se intensifica [Lev82].

Todas estas técnicas tienen en común que la señal Raman producida es coherente, direccional y colimada, lo que resulta muy útil en su detección y discriminación frente a emisiones no coherentes e intensas como la fluorescencia, por ejemplo. Esto constituye una gran ventaja sobre la Espectroscopía Raman Espontánea, ya que sólo un número pequeño de modos son excitados coherentemente, lo que conlleva un aumento drástico de la eficiencia de dispersión, produce un haz de salida coherente con una eficiencia de recolección cercana a la unidad y proporciona una resolución espectral limitada únicamente por las anchuras de línea de los láseres [Owy81].

En este conjunto de técnicas Raman No Lineales la más extendida como método de diagnóstico es la técnica CARS (de sus siglas en inglés “Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy”) donde se usan sólo dos láseres de excitación, uno a  $\omega_1$  y otro a  $\omega_2$ , y la observación de la señal se realiza a  $\omega_4$ , cumpliéndose:  $\omega_{\text{señal}} = 2\omega_1 - \omega_2$  (ya que  $\omega_1 = \omega_3$ ). Cuando la observación de la señal se hace en la rama anti-Stokes ( $\omega_4 > \omega_1, \omega_2$ ), la técnica se conoce como CARS, y cuando se observa en la rama

<sup>1</sup> En todos los tratamientos de técnicas no lineales, es habitual emplear frecuencias angulares:  $\omega = 2\pi\bar{\nu}/(\text{rad s}^{-1})$ , donde  $\bar{\nu}/\text{s}^{-1}$  son frecuencias lineales.

Stokes ( $\omega_4 < \omega_1, \omega_2$ ), como CSRS (de sus siglas en inglés “Coherent Stokes Raman Spectroscopy”).

Otra técnica relevante desde el punto de vista espectroscópico es la Espectroscopía Raman Estimulada de Ganancia y Pérdida. En ella sólo se emplean dos láseres a frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$  y la señal se observa a la misma frecuencia que uno de los dos láseres empleados ( $\omega_1 = \omega_4$  y  $\omega_2 = \omega_3$ ). Si  $\omega_1 > \omega_2$  y se observa el láser a  $\omega_2$ , éste experimentará una ganancia cuando  $\omega_1 - \omega_2 = \omega_R$ , por lo que a esta técnica se la conoce como SRGS (de sus siglas en inglés “Stimulated Raman Gain Spectroscopy”). Si se monitoriza el láser a  $\omega_1$ , éste experimentará una pérdida de intensidad por lo que a esta técnica se la conoce como SRLS (de sus siglas en inglés “Stimulated Raman Loss Spectroscopy”) o Raman Inverso. En ambos casos, se denomina láser de prueba a aquél que se monitoriza, y láser de bombeo (habitualmente de mayor potencia) al otro.

### 1.1.2 Espectroscopía Raman Estimulada de Pérdida

En esta Tesis se ha empleado la técnica de Espectroscopía Raman Estimulada de Pérdida. Así, los láseres de bombeo y prueba se enfocan sobre una muestra gaseosa y cuando la diferencia de sus frecuencias coincide con la frecuencia de una transición Raman permitida, el láser de prueba (de mayor frecuencia) sufre una pérdida en intensidad a la frecuencia Stokes producida por el láser de bombeo (de menor frecuencia). El fenómeno Raman estimulado es un proceso bifotónico en el que las moléculas se excitan coherentemente al nivel superior de la transición, cerrándose el balance energético. Cabe destacar que las reglas de selección para las transiciones son idénticas a las de los procesos Raman espontáneos.

La resolución espectral de la técnica, como se ha mencionado más arriba, está limitada por la anchura de los láseres que se utilizan como bombeo y prueba. La función de aparato es la convolución de las formas de línea de ambos láseres. Con láseres monomodo estabilizados en frecuencia la resolución instrumental puede ser mejor que la anchura Doppler de las transiciones objeto de estudio. Además, si se emplea una geometría colineal con la misma dirección de propagación, la anchura Doppler es la correspondiente a  $\omega_R$ , mucho menor que la correspondiente a  $\omega_1$  u  $\omega_2$ .

Dado que la señal resultante en Espectroscopía Raman Estimulada es “transportada” en el haz de prueba, se la puede someter a un filtrado



espacial para eliminar señales espurias de fondo que suelen ser problemáticas en los procesos Raman espontáneos. Además, como el haz de prueba sirve como portador de esta señal, se trata de un proceso ópticamente heterodino en el que la interferencia del campo de la señal con el campo del haz de prueba conduce a niveles de señal varios órdenes de magnitud superiores a los obtenidos en los procesos espontáneos. Sin embargo, esto no implica “a priori” una mejor relación señal/ruido (S/R) de los procesos SRS frente a los espontáneos, porque los niveles de ruido de éstos son inferiores varios órdenes de magnitud.

Las relaciones que gobiernan los procesos Raman estimulados se resumen en la ecuación para la ganancia, que para la aproximación de ondas planas se puede escribir como [Esh82]:

$$G \equiv \left| \frac{\delta P(v_{prueba})}{P(v_{prueba})} \right| \approx \frac{N}{hc^2 v_{prueba}^3} \left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dv_{prueba}} \right) I(v_{bombero}) L \quad 1.1$$

En ella,  $\delta P(v_{prueba})$  es el cambio inducido en la potencia del láser de prueba  $P(v_{prueba})/W$  a la frecuencia  $v_{prueba}/\text{cm}^{-1}$  por el haz de bombeo de intensidad  $I(v_{bombero})/(W \text{ cm}^{-2})$  a la frecuencia  $v_{bombero}$ ,  $N$  es la diferencia de población entre los niveles superior e inferior,  $(d^2 \sigma / d\Omega dv_{prueba})/\text{cm}^3 \text{ sr}^{-1}$  la derivada de la sección eficaz Raman y  $L/\text{cm}$  la longitud de paso en la que interaccionan ambos láseres con el medio.

La integración de esta ecuación sobre el volumen de interacción para el caso específico de dos haces gaussianos colineales con idénticos parámetros conduce a [Esh82]:

$$G \approx \frac{N\pi}{hc^2 v_{prueba}^2} \left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dv_{prueba}} \right) P(v_{bombero}), \quad 1.2$$

donde  $P(v_{bombero})/(\text{Js}^{-1})$  es la potencia del láser de bombeo.

Este resultado, obtenido asumiendo que el volumen focal de los dos haces está comprendido en su totalidad en el gas de estudio, es interesante en tanto en cuanto la ganancia del proceso estimulado sólo depende de la potencia del haz de bombeo, siendo independiente de la divergencia y del grado de focalización de los láseres. En otras palabras, aumentos de intensidad mediante focalizaciones más cortas no aumentan la señal, ya que disminuye la longitud de interacción.

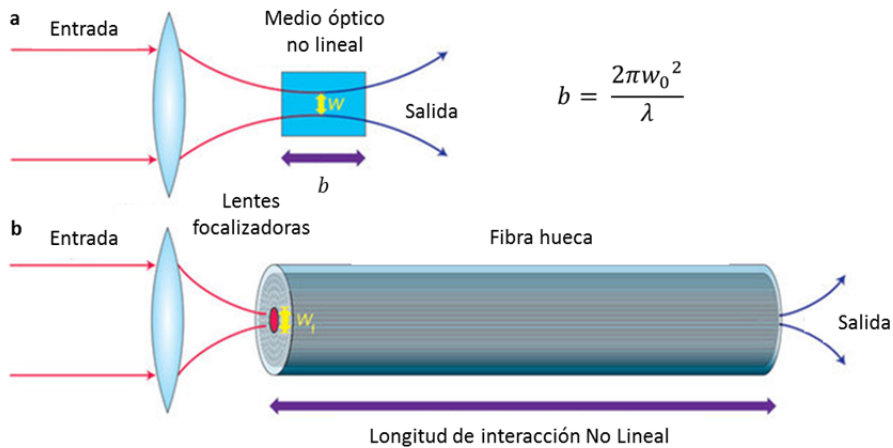
A la vista de la ecuación 1.2 se deduce que para aumentar la ganancia de los procesos estimulados la potencia de bombeo debe ser alta, lo cual puede conseguirse trabajando con láseres pulsados. Sin embargo, cuando se opera en esas condiciones la resolución obtenida está limitada, en el mejor de los casos, por la transformada de Fourier del perfil temporal de los pulsos, de ahí que se desarrollaran las técnicas de Espectroscopía Raman Estimulada en modo continuo [Owy78] y cuasi-continuo [McD80], con la mayor resolución y el mejor compromiso entre resolución y sensibilidad hasta ahora obtenidos en esas condiciones, respectivamente. De un modo muy sucinto, ésta última consiste en usar un láser de bombeo pulsado, con pulsos relativamente largos -típicamente  $> 10$  ns-, cuya anchura espectral esté en el límite de Fourier ( $\sim 44$  MHz), y un láser monomodo continuo como láser de prueba.

Las limitaciones en la sensibilidad vienen dadas por los ruidos de granalla, de tipo Johnson y los derivados de las fluctuaciones de amplitud del láser de prueba, que es el que llega al detector y se monitoriza. La potencia del láser de prueba se puede aumentar hasta un punto en que las contribuciones del ruido de tipo Johnson y de la corriente oscura se puedan despreciar frente a  $\delta P(v_{prueba})$  y es necesario asegurar su estabilidad. Además, la modulación de la señal Raman de pérdida mediante la modulación del láser de bombeo permitirá utilizar anchos de banda de detección muy pequeños y, por tanto reducir las contribuciones del ruido. Esto se describirá apropiadamente en el capítulo 2.

Para mejorar la sensibilidad de los procesos Raman estimulados sin sacrificar la resolución se puede utilizar, por ejemplo, una célula multipaso que vuelva a formar un foco repetidas veces en la muestra. Sin embargo, el número de pasos que se consigue es limitado y el manejo de estas células con fuentes pulsadas es especialmente difícil y en la práctica no se han conseguido mejoras más allá de un factor de  $\sim 25$  [Bar82, Sai90]. Otra posibilidad consiste en utilizar técnicas “cavity enhanced”, en las que las cavidades tienen que ser resonantes con las frecuencias de los dos láseres, teniendo en cuenta que uno de ellos es sintonizable. Un ejemplo de ello se muestra en [Eng07], donde English et al. demostraron la técnica de SRGS con “Cavity Ring Down” obteniendo una baja relación S/R. Considerando la complejidad de la técnica y el pobre resultado, esta opción no ha pasado de ser una prueba de concepto. Una tercera opción se basa en utilizar capilares metálicos o dieléctricos, cuyo núcleo se llena con el gas de interés, y son capaces de guiar la luz con pocas pérdidas. El uso de este tipo de fibras equivale a tener un foco en cada punto de la longitud de la fibra,

dando lugar a un intenso solapamiento con muchas más moléculas que en los casos anteriores.

Desde el punto de vista cuantitativo, las dos primeras técnicas propuestas corresponden al caso de haces gaussianos, mostrado en la Figura 1.1 a) y que sigue la ecuación 1.2. El empleo de una fibra hueca, por el contrario, corresponde a la aproximación de ondas planas, que sigue la ecuación 1.1 y se representa en la Figura 1.1 b). Como se puede observar, en el segundo caso la longitud de interacción es mucho mayor que en el primero, lo que implica poder utilizar potencias de bombeo menores. No obstante, el empleo de capilares dieléctricos ha tenido una aplicación relativamente restringida debido a las altas pérdidas que presentan.



**Figura 1.1:** Interacción no lineal para **a)** haces gaussianos y **b)** ondas planas.

### 1.1.3 Fibras ópticas huecas de cristal fotónico (HCPCF)

Una fibra óptica convencional como la esquematizada en la Figura 1.2 a) puede guiar la luz a lo largo de grandes distancias debido a la reflexión interna total que sufren los rayos en la interfase entre el núcleo o “core” y el revestimiento o “cladding”, de índice de refracción menor.

Un capilar dieléctrico tiene necesariamente un índice de refracción del “core” menor que el del “cladding” y sufre pérdidas mucho mayores,

como se ha mencionado más arriba. Sin embargo, las fibras ópticas de cristal fotónico (PCF, de sus siglas en inglés “Photonic Crystal Fiber”) tienen una estructura típica en la que el “cladding” es una estructura periódica de canales microscópicos que rodea al “core” (que puede ser sólido o hueco), como se muestra en la Figura 1.2 b).

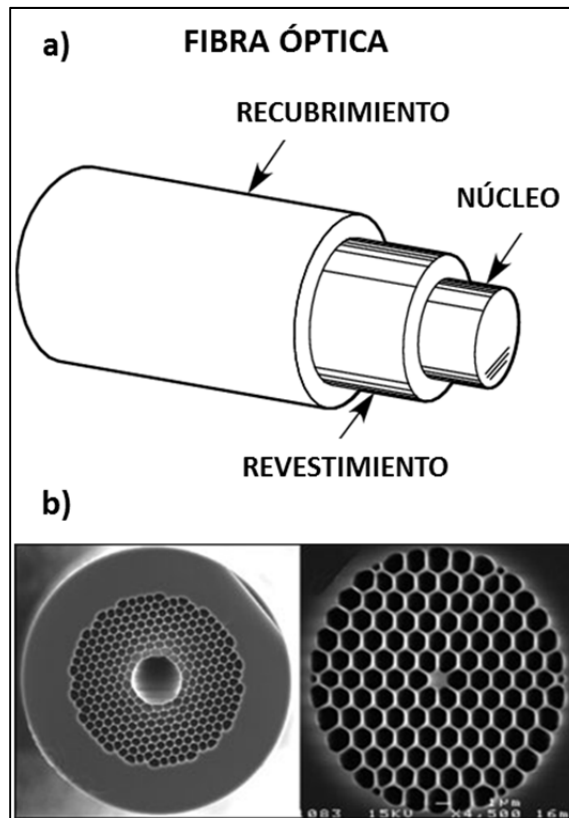
En función del material que forma el núcleo pueden clasificarse en [Ben11]: fibras huecas HC-PCF (de sus siglas en inglés “Hollow Core-PCF”), con el núcleo hueco susceptible de ser rellenado con aire u otro gas o de evacuarse completamente para contener vacío [Ben06], fibras de núcleo sólido SC-PCF (de sus siglas en inglés “Solid Core-PCF”) y fibras de núcleo líquido LC-PCF (de sus siglas en inglés “Liquid Core-PCF”).

Las fibras de tipo HC-PCF pueden guiar la luz bien por efecto de “band-gap” fotónico (BG-HCPCF, de sus siglas en inglés “Band-Gap Hollow Core Photonic Crystal Fiber”) [Ben06, Cre99, Rus03] o, en ausencia de un “band-gap”, por acoplamiento inhibido entre los modos del núcleo y los del revestimiento (IC-HCPCF, de sus siglas en inglés “Inhibited Coupling Hollow Core Photonic Crystal Fiber”) [Cou07]. El primer tipo se caracteriza por la baja atenuación en un intervalo restringido de longitudes de onda dictado por el “band-gap”, mientras que el segundo tipo muestra mayores pérdidas en la propagación de la luz pero sirve para intervalos más amplios de longitudes de onda.

En esta Tesis se ha elegido como célula de gases una fibra de tipo BG-HCPCF que será descrita en el capítulo 2. La luz está confinada y es guiada dentro del núcleo hueco porque la periodicidad de la estructura de microcanales proporciona “band-gaps” fotónicos que prohíben que ciertos vectores de onda se propaguen en direcciones perpendiculares al eje de la fibra, obligando a que la única dirección permitida de guiado de la luz sea a lo largo del núcleo. De esta manera se consigue mantener el confinamiento de la luz durante una longitud muy grande con unas pérdidas menores que mediante reflexión total interna [Cre99, Rus03]. Además, el guiado de la luz se produce mayoritariamente en el modo fundamental.

Las ventajas que presenta esta fibra son múltiples: puede ser rellenada con el gas objeto de estudio, el 95% de la intensidad de la luz se propaga por el aire por lo que los posibles efectos no lineales en el material se reducen significativamente, el modo fundamental tiene un perfil gaussiano, las pérdidas por curvatura de la fibra son bajas hasta pocos mm de radio de curvatura, las pérdidas por reflexión de Fresnel en las caras de

los extremos  $< 10^{-4}$  y están hechas de sílice, lo que les proporciona una alta inercia química y estabilidad térmica.



**Figura 1.2:** a) Estructura básica de una fibra convencional. b) Vista del ordenamiento periódico en el “cladding” en una HC-PCF (izquierda) y en una SC-PCF (derecha) (fotografías tomadas de [Rus07]).

## 1.2 ESTUDIO DE IONES MOLECULARES

### 1.2.1 Espectroscopía Infrarroja de alta resolución por diferencia de frecuencias ópticas

La técnica de Espectroscopía Infrarroja de alta resolución utilizada en este trabajo es de gran interés tanto a nivel de investigación básica, pues puede proporcionar valores muy precisos de frecuencia e intensidad de transiciones vib-rotacionales de moléculas en fase gaseosa con los que obtener valores de constantes rotacionales y vibracionales muy fiables, como a nivel de investigación aplicada en los estudios de Astrofísica, como los que se describen en los capítulos 4 y 5 de esta Memoria.

Conviene señalar que el concepto de “alta resolución” al que aquí se hace mención se refiere a una resolución espectral limitada por la anchura Doppler de las transiciones de la muestra que se estudia:

$$\Delta\nu = 7.163 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad 1.3$$

donde  $\Delta\nu$  es la anchura total a media altura (FWHM, de sus siglas en inglés “Full Width at Half Maximum”) de la transición de estudio,  $\nu_0$  la frecuencia de la misma,  $T$  la temperatura de la muestra (Kelvin) y  $M$  la masa (u.m.a.) de la muestra.

La generación de radiación infrarroja por diferencia de frecuencias ópticas se basa en la interacción paramétrica de dos ondas electromagnéticas de frecuencia  $\omega_1$  y  $\omega_2$  que inciden sobre un medio cristalino e inducen en éste una polarización a la frecuencia  $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ . Esta polarización surge de la susceptibilidad eléctrica de segundo orden  $\chi^{(2)}$ , que es la responsable, entre otros, de los fenómenos ópticos no lineales de generación de segundo armónico [Fran61] y del mezclado por suma de frecuencias [Gar63] o la oscilación paramétrica [Zer65].

La polarización inducida a  $\omega_3$  cuando el medio se halla sometido a un campo electromagnético con componente  $\vec{E}(z, t)$  que está formado por

la superposición de dos campos  $\vec{E}_1$  y  $\vec{E}_2$  con frecuencias angulares  $\omega_1$  y  $\omega_2$ , se puede expresar mediante la ecuación [Boy03]:

$$P_i^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2) = \varepsilon_0 g \sum_{jk} d_{ijk}(\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\pm \omega_2), \quad 1.4$$

donde  $i, j, k$  se refieren a las coordenadas cartesianas,  $\varepsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío,  $g$  un factor de degeneración cuyo valor (1 ó 2) corresponde a la generación de segundo armónico o al mezclado por suma o diferencia de frecuencias,  $E_j(\omega_1)$  y  $E_k(\pm \omega_2)$  son las componentes cartesianas  $j$ -ésima y  $k$ -ésima de las amplitudes de Fourier de las ondas a  $\omega_1$  y  $\omega_2$ , respectivamente, y  $d_{ijk}$  es el coeficiente óptico no lineal, que depende del proceso implicado al igual que  $\chi_{ijk}^{(2)}$ , y al que se le da un valor de  $gd_{ijk} = \chi_{ijk}^{(2)}/2$ .

Sin profundizar más en la teoría (para ello se remite a las referencias [Boy03, Dem08<sup>a</sup>]), baste decir que tanto  $\chi^{(2)}$  como  $d$  son tensores de segundo orden y tercer rango para medios anisótropos y sólo son no nulos en medios sin centro de inversión ni simetría esférica.

Para calcular la potencia de la onda generada a la frecuencia diferencia  $\omega_3$  se hace uso de la expresión [Dmi99]:

$$P_3 = \frac{2^3 \pi^2 d_{ef}^2 L^2 P_1 P_2}{\varepsilon_0 c n_1 n_2 n_3 \lambda_1^2 A} \text{sinc}^2(|\Delta k|L/2), \quad 1.5$$

donde  $d_{ef}/(\text{m/V})$  es la no linealidad efectiva en la dirección del ajuste de fase,  $n_i$  son los índices de refracción a las longitudes de onda  $\lambda_i/m$  en la dirección del ajuste de fase,  $(A = \pi w_0^2)/\text{m}^2$  es el área de la sección transversal del haz láser con un radio  $w_0$  (se asume que las áreas de los haces de todas las ondas que interaccionan son iguales),  $L/m$  es la longitud de interacción y  $P_i/W$  son las potencias de las correspondientes ondas con frecuencias  $\omega_i$ .

De ella se deduce que:

1. La potencia de la radiación emitida a  $\omega_3$  depende linealmente del producto de las potencias de las radiaciones incidentes.
2. Depende además linealmente, del cuadrado de  $\omega_3$ , lo que hace que el proceso sea progresivamente menos eficiente a menores frecuencias, esto es, menos apto para generar radiación en el IR lejano que en el medio.
3. La dependencia inversa respecto del área de la sección transversal de los haces indica la conveniencia de enfocar éstos sobre el cristal, si bien, esto tiene consecuencias de más alcance, ya que afecta a la divergencia del haz y a la aproximación de ondas planas.
4. Depende también linealmente del cuadrado de  $d_{ef}$ .

$\Delta \vec{k} = \vec{k}_3 - (\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$  es el denominado desajuste de fase [Dem08<sup>a</sup>]. Cuando  $|\Delta k| = 0$ , la eficiencia de la interacción es máxima y aumenta con  $L^2$ . Cuando la mezcla de frecuencias se hace entre haces que se propagan en la misma dirección se habla de “ajuste de fase colineal”, mientras que si no lo hacen, se denomina “ajuste de fase no colineal”. Es deseable que el ajuste de fase sea colineal ya que así la interacción de ambas ondas es máxima, y es la configuración empleada en este trabajo. En este caso la onda de polarización a la frecuencia  $\omega_3$  se propaga con un vector de onda  $k_1 - k_2$  con una velocidad de fase  $v_p = (\omega_1 - \omega_2)/(k_1 - k_2)$ , mientras que la onda inducida por la polarización se propagará a partir de cada plano emisor con la velocidad de fase  $v_{EM} = \omega_3/k_3 = (\omega_1 - \omega_2)/k_3$ , siendo  $|\Delta k| = k_3 - (k_1 - k_2)$ .

Si  $|\Delta k| = 0$  las amplitudes de las ondas generadas en cada punto se añaden en fase en la dirección de los haces y la intensidad aumenta con el cuadrado de la longitud de la zona de interacción. El ajuste de fase se puede interpretar como una condición de conservación del momento entre las tres ondas electromagnéticas que participan en el proceso de mezclado y que están acopladas mediante la susceptibilidad no lineal. Así como la conservación de la energía  $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$  es inviolable en un medio finito, no lo es la conservación del momento, pudiendo ocurrir la interacción aunque con mucha menor eficiencia.

Dado que la velocidad de fase puede expresarse también en función de la velocidad de la luz,  $c$ , y del índice de refracción del cristal,  $n(\omega)$ , para



la frecuencia y polarización del haz a frecuencia  $\omega$ :  $v = c/n(\omega)$ , la condición de ajuste de fase colineal puede formularse como [Dem08<sup>a</sup>]:

$$\omega_1(n_1 - n_3) - \omega_2(n_2 - n_3) = 0,$$

1.6

siendo  $\omega_1 > \omega_2$  ambas pertenecientes a la zona del visible, y  $\omega_3$  a la del infrarrojo, esta condición sólo se puede cumplir si el cristal posee dispersión anómala ( $n$  disminuye con  $\omega$ ) o si es birrefringente.

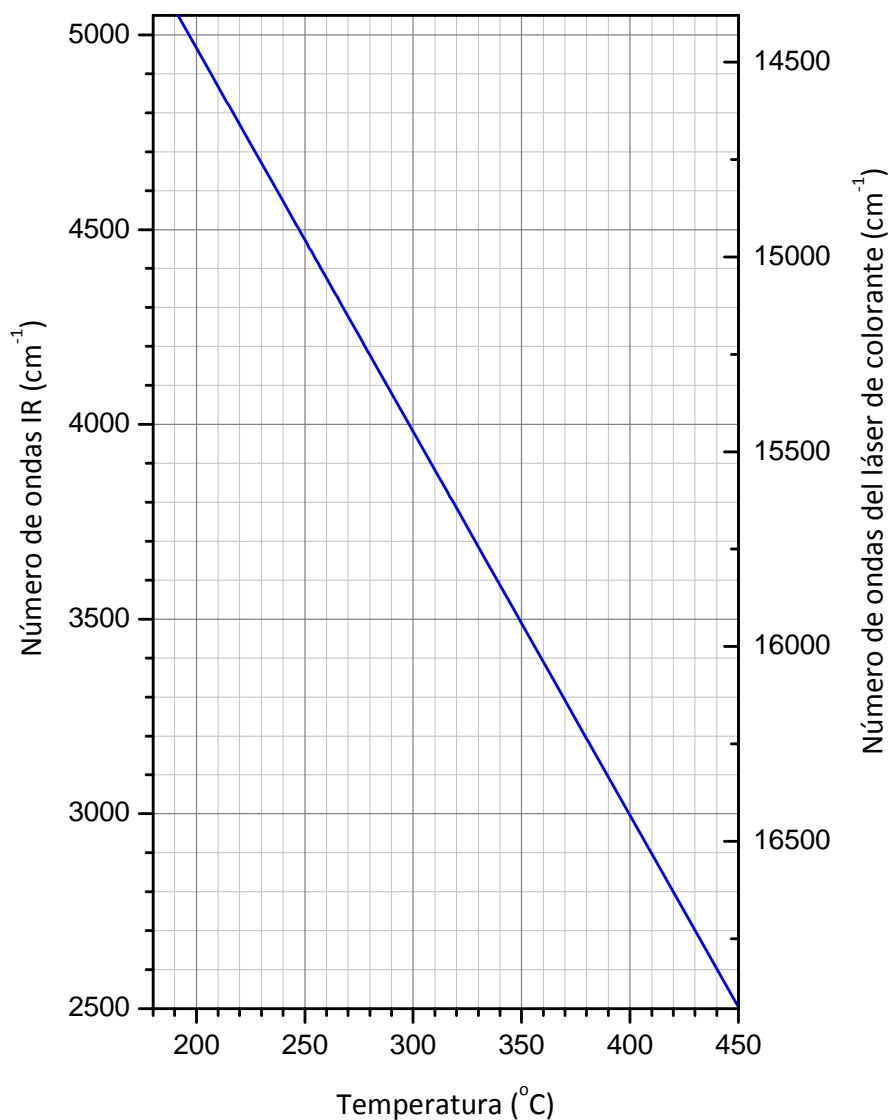
El ajuste de fase por birrefringencia es el más utilizado en la generación de la frecuencia diferencia. Consiste en encontrar unas direcciones de propagación y de polarización adecuadas para que el efecto de la birrefringencia compense el de dispersión del valor del índice de refracción con la frecuencia de la luz.

El  $\text{LiNbO}_3$  es un cristal birrefringente uniaxial negativo y la birrefringencia se puede sintonizar mediante el ajuste de la temperatura del cristal. En general, el índice  $n_e$  muestra una variación mucho mayor con la temperatura que el  $n_o$  y es posible cambiar la birrefringencia del cristal cambiando su temperatura, pudiéndose lograr el ajuste de fase para una dirección de propagación perpendicular al eje óptico, evitando así el efecto de doble refracción [Bor80] y consiguiendo una mayor tolerancia a la divergencia en los haces incidentes. Así, la birrefringencia compensa la mayor parte de la dispersión de los índices de refracción, pero es sintonizando la temperatura como se consigue satisfacer exactamente la condición de ajuste de fase, tal como se indica en la expresión:

$$n_3^0 \omega_3 = n_1^e(T) \omega_1 - n_2^0 \omega_2$$

1.7

El intervalo de temperaturas en el que puede satisfacerse la condición de ajuste de fase cuando  $\omega_1$  es la correspondiente a la línea de 514.5 nm del láser de  $\text{Ar}^+$  se muestra en la Figura 1.3, adaptada de [Ama88].



**Figura 1.3:** Intervalo de temperaturas en el que puede satisfacerse la condición de ajuste de fase cuando  $\omega_1$  es la correspondiente a la línea de 514.5 nm del láser de  $\text{Ar}^+$  (adaptada de [Ama88]).

### 1.2.2 Generación de iones

Para estudios espectroscópicos de iones se necesitan concentraciones lo suficientemente altas para que puedan ser detectados, lo que implica buscar la técnica más eficiente de producción en cada caso. De esta manera, el método utilizado para la generación de iones depende fundamentalmente de las características de la especie, pero también del tipo de detección espectroscópica que se emplee. Los métodos más utilizados son la fotólisis y la descarga eléctrica, siendo ésta en general, una fuente más adecuada de iones moleculares que la primera.

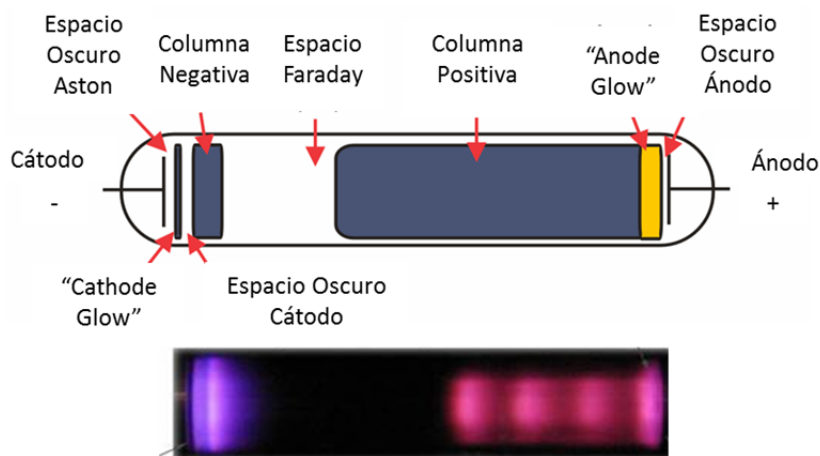
Por lo general, los iones se generan en células de flujo continuo, donde los gases precursores se renuevan constantemente y los productos de la reacción se eliminan a una velocidad adecuada. Además, es habitual emplear células multipaso de longitud suficiente que permiten disponer de largos caminos ópticos, muy útiles en espectroscopía de absorción.

La fotólisis se produce por absorción de los fotones que se generan por un destello muy intenso de luz (ultravioleta por lo general) que procede de una lámpara de “flash” o de un láser pulsado. Las ventajas de este último radican en que en el máximo del impulso láser se suelen obtener concentraciones de iones bastante más elevadas que en las descargas eléctricas, permiten estudiar la evolución temporal de las especies y proporcionan una excelente resolución espacial.

En esta Tesis para la producción de los iones moleculares de interés astrofísico se han elegido descargas luminiscentes, en las que se producen plasmas fríos, cuyas propiedades se describen en el siguiente subapartado.

En la Figura 1.4 se muestra la estructura de una descarga luminiscente de tipo DC lineal, cuya principal característica es la distribución peculiar de luminiscencia, en la que se observan zonas alternativamente oscuras y luminosas entre los electrodos, correspondientes a las distintas distribuciones de potencial. Los electrones extraídos del cátodo por colisión de iones positivos o por efecto fotoeléctrico abandonan éste con una energía inicial pequeña ( $\sim 1$  eV) y se aceleran debido al intenso campo eléctrico. La región estrecha cerca del cátodo donde los electrones no han alcanzado la suficiente energía para ionizar el gas, se denomina espacio oscuro de Aston. A continuación hay una zona débilmente luminosa, el “cathode glow”, donde los electrones han ganado una energía correspondiente al máximo de la función de excitación del gas. Le sigue una zona oscura (zona Crookes o espacio oscuro del cátodo) caracterizada por

la presencia de unos pocos electrones decelerados por colisiones inelásticas junto a muchos electrones rápidos (cuya energía sobrepasa el máximo de excitación). Los electrones lentos son responsables de la escasa luminosidad de la zona, mientras que los rápidos inducen ionización con alta eficiencia, produciendo una fuerte multiplicación de electrones e iones positivos. La “columna negativa” presenta una gran luminosidad y en ella el número de electrones de baja energía puede llegar a ser muy grande y su velocidad desciende conforme aumenta la distancia al cátodo. La ionización es ahora baja, mientras que las colisiones inelásticas producen una excitación muy eficiente. El valor del campo eléctrico es próximo a cero y favorece la recombinación entre electrones e iones. Con un aumento de la distancia al cátodo, el promedio de energía electrónica y, por tanto, la luminosidad disminuyen. Se desarrolla una nueva región oscura llamada zona de Faraday, después de la cual está la “columna positiva”, caracterizada por una luminosidad uniforme. En ella, la componente axial del campo eléctrico es débil y el movimiento de los electrones no es tan grande como en la columna negativa, pero es esencialmente aleatorio. Cerca del ánodo se genera una región de carga negativa por la combinación de la atracción de los electrones y la repulsión de los iones positivos. Los electrones llegan desde la columna positiva a través de una nueva región oscura y se aceleran contra el ánodo produciendo la región luminosa conocida como “anode glow”.



**Figura 1.4:** Esquema de las distintas zonas en una descarga luminiscente de tipo DC lineal.

La apariencia de la descarga puede variar dependiendo de la naturaleza del gas, su presión, la geometría de los electrodos, etc. Si la distancia entre cátodo y ánodo disminuye, la intensidad más o menos brillante situada cerca del ánodo (columna positiva) desaparece muy rápidamente, aunque las características de las zonas cercanas al cátodo no varían prácticamente. La columna positiva es la región más extensa y esta extensión se puede modificar fácilmente variando la geometría. La parte más intensa de la descarga luminosa es la columna negativa que se encuentra a una cierta distancia del cátodo. Ésta es esencial para el mantenimiento de la descarga ya que es la región donde existe la mayor densidad de electrones que, mediante impacto electrónico, dan lugar a los procesos de ionización, disociación y excitación.

Las descargas en cátodo hueco constituyen un caso especial de descargas luminiscentes a baja presión [Mav84], en el que la distancia entre ambos electrodos es tal que predomina la columna negativa mientras que la columna positiva se reduce considerablemente. Por su geometría, con un cátodo cilíndrico normalmente, la columna negativa queda confinada dentro de éste, propagándose a lo largo de su eje de simetría con una extensión que depende de la tensión aplicada y de la presión [Lie05]. La columna negativa está separada del cátodo por zonas oscuras en contacto inmediato con su superficie llamadas vainas (“sheaths”). El plasma se considera confinado dentro del cátodo porque los átomos, iones y radicales que se generan a partir de los procesos de ionización, disociación y excitación tienen tiempos de vida muy pequeños, por lo que su existencia está condicionada a la de los electrones que los generan, y limitada a la columna negativa por tanto. Es ahí donde tiene lugar la mayoría de las reacciones químicas. Estas vainas son capas muy finas cargadas positivamente como resultado de la carga negativa que cualquier superficie en contacto con el plasma adquiere por el flujo de electrones, mucho más rápidos que los iones debido a su mayor temperatura y menor masa. Como consecuencia el plasma siempre está a un potencial positivo respecto a estas superficies.

En esta Tesis se ha elegido la descarga luminiscente en cátodo hueco como método de generación de los iones moleculares de interés por las características que presenta:

1. Los procesos que se originan en la descarga responden a efectos no térmicos, por lo que la temperatura de las especies objeto de estudio es relativamente baja. Esto se traduce en una mayor resolución espectral al trabajar con anchuras Doppler menores si se refrigera el cátodo adecuadamente.

2. Las descargas son especialmente estables como consecuencia de los valores de tensión y corriente de trabajo, de forma que el nivel de ruido asociado inevitablemente a ellas se ve reducido considerablemente.
3. La generación uniforme de los iones a lo largo de toda la célula de descarga es un objetivo deseable en espectroscopía de absorción. La geometría de la configuración en cátodo hueco favorece la producción de los iones en un volumen grande, lo que facilita la obtención de largos caminos ópticos para la absorción con el diseño multipaso pertinente. Esto, además, aumenta la sensibilidad de la medida.
4. Las descargas en cátodo hueco se pueden producir en corriente continua o alterna a distintas frecuencias. Con la primera se puede hacer espectroscopía de absorción en el infrarrojo pero con la segunda, además, se pueden utilizar técnicas de detección en fase que mejoran aún más la sensibilidad, como se ha hecho en el caso de este trabajo.

---

### 1.2.3 Cinética de iones en plasmas fríos

#### *Plasmas*

Un “plasma” se define como un gas cuasi neutro de partículas neutras y cargadas, caracterizadas por un comportamiento colectivo [Gri93]. En un gas neutro, cuyo comportamiento viene descrito por la teoría cinética de los gases, el movimiento de las moléculas está controlado por colisiones entre ellas mismas y las paredes del recipiente que las contiene, ya que las fuerzas entre ellas son de muy corto alcance. Sin embargo, las partículas cargadas interactúan mediante fuerzas coulombianas de largo alcance. Cualquier desequilibrio de energía es apantallado inmediatamente por el movimiento de otras cargas de modo que el plasma global es eléctricamente neutro. Posibles violaciones de la electroneutralidad quedan restringidas a una pequeña esfera cuyo radio se denomina longitud de Debye,  $\lambda_D$  (véase más abajo).

Los plasmas se caracterizan mediante los siguientes parámetros y condiciones:

- **La Densidad de partículas ( $n_x$ ) y su Temperatura específica ( $T_x$ ):** Se definen para especies neutras como  $n_g, T_g$  para iones  $n_i, T_i$  y para electrones  $n_e, T_e$ . La temperatura de los electrones puede ser bastante distinta de la del resto, dependiendo del tipo de plasma.
- **El Grado de ionización:**  $\alpha = \frac{n_i}{(n_g + n_i)}$ . Es el parámetro que define la densidad de las partículas cargadas en el plasma, especificando la fracción de partículas en fase gas que están ionizadas. Para plasmas terrestres su valor típico es  $1 < \alpha < 10^{-6}$ .
- **La Condición de cuasi electroneutralidad:**  $n_i \approx n_e = n$ , siendo  $n$  la densidad del plasma. Los plasmas tratados en esta Tesis se suponen implícitamente electropositivos, es decir, que la densidad de los iones cargados negativamente es despreciable frente a la de los electrones. Para plasmas electronegativos se cumple:  $n_{i+} \approx n_e + n_{i-}$ .

La densidad de partículas cargadas es especialmente importante porque la química en fase gas está en general controlada por reacciones ion-molécula.

- **La longitud de Debye:**  $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}}$ , donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del espacio libre,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $e$  la carga del electrón. Si en un punto del plasma se genera una perturbación electrostática, el movimiento de las especies cargadas tenderá a amortiguarla, produciendo una diferencia local de densidades de carga. La longitud de Debye se interpreta como la distancia al lugar de una perturbación en el potencial eléctrico para la cual la amplitud del mismo se ha reducido a  $1/e$  veces su valor. Esta longitud debe ser mucho menor que las dimensiones características del plasma ( $L$ ). Para plasmas fríos son valores típicos  $\lambda_D \sim 10^{-2} - 10^{-1}$  mm.
- **El número de partículas en una esfera de Debye:**  $N_D = \frac{4\pi}{3} n_e \lambda_D^3$ . Es requisito indispensable para la naturaleza colectiva del plasma que el número de cargas libres en una esfera de radio la longitud de Debye sea mayor que la unidad [Gri93]. En los plasmas fríos  $N_D \sim 10^4 - 10^7$ , por lo que este requisito se cumple.

- **La frecuencia del plasma:**  $\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}$  [Gri93, Lie05]. Aunque el plasma es cuasi neutro desde un punto de vista macroscópico, las perturbaciones locales instantáneas de potencial producirán oscilaciones en la distribución de carga, fundamentalmente en los electrones, debido a su menor masa. La frecuencia de las oscilaciones electrónicas, llamada frecuencia del plasma o de Langmuir se relaciona con  $\lambda_D$  mediante la expresión:  $\lambda_D \omega_p = \sqrt{\frac{kT_e}{m_e}} \approx \bar{v}_e$  [Gri93, Lie05], donde  $\bar{v}_e$  es la velocidad media de los electrones en el plasma. Si  $\tau_e = \lambda/v_e$ , que es el tiempo medio entre colisiones electrón-especie neutra siendo  $\lambda$  su recorrido libre medio, es demasiado breve comparado con  $1/\omega_p$ , el movimiento de los electrones se ve controlado por fuerzas hidrodinámicas más que electromagnéticas y la condición de comportamiento colectivo del plasma no se satisface. Por tanto, se debe cumplir la relación:  $\omega_p \tau_e > 1$  [Gri93]. Para  $n_e \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  resulta una  $\omega_p \sim 10^9 \text{ Hz}$ .
- **Las distribuciones de energía electrónica:** La distribución de energía que los electrones presentan en las descargas luminiscentes varía de unos plasmas a otros y sólo se puede expresar analíticamente de forma aproximada. La dificultad de asignar una distribución exacta a la energía de los electrones es uno de los obstáculos más importantes para el estudio y modelado cinético de los plasmas, pues son los electrones de la cola de mayor energía de dicha distribución los que cuentan con la energía suficiente para dar lugar por colisión a los procesos de excitación, disociación e ionización. Se utilizan frecuentemente dos distribuciones:

- Maxwell-Boltzmann: Se supone que la distribución de velocidades en el plasma es isótropa, que predominan las colisiones elásticas y que el efecto de los campos eléctricos es despreciable. La expresión para esta distribución es [Gri93]:

$$f(E_e) = 2.07 E_{av}^{-3/2} E_e^{1/2} \exp\left(\frac{-1.5 E_e}{E_{av}}\right),$$

1.8

donde  $E_{av} = \frac{3}{2} kT_e$  es la energía cinética promedio de los electrones.



- Druyvesteyn: Se asume que hay un campo eléctrico lo suficientemente débil como para poder despreciar las colisiones inelásticas pero lo bastante intenso como para que la temperatura electrónica sea mucho mayor que la iónica. Además, la frecuencia del campo eléctrico aplicado es muy inferior a la frecuencia de colisiones entre partículas y ésta es independiente de la energía de los electrones. La distribución en este caso está descrita por [Gri93]:

$$f(E_e) = 1.04 E_{av}^{-3/2} E_e^{1/2} \exp\left(\frac{-0.55 E_e^2}{E_{av}^2}\right)$$

1.9

La diferencia más importante entre ambas estriba en que en la segunda distribución la abundancia relativa de electrones con energías altas, esto es su cola de distribución, es mucho menor que en la primera distribución.

### ***Plasmas Fríos***

Atendiendo a la temperatura de las partículas que los componen, los plasmas se clasifican en plasmas calientes y fríos. En los primeros se da el equilibrio térmico local entre los distintos tipos de partículas:  $T_e = T_i = T_g$ . En este caso las partículas son muy energéticas ( $10^2 - 10^4$  eV) o hay una alta presión ( $P \sim 1$  bar). Plasmas de este tipo se generan en las descargas en arco, plasmas de fusión, etc.

Los plasmas fríos o plasmas luminiscentes, por el contrario, se caracterizan por encontrarse muy lejos del equilibrio termodinámico, ya que los electrones poseen temperaturas muy superiores ( $T_e \sim 1 - 10$  eV ( $10^4 - 10^5$  K)) a las de los iones y las especies neutras, que prácticamente se encuentran a temperatura ambiente. Además, tienen grados de ionización típicos de  $10^{-4} - 10^{-6}$ . Ejemplos de plasmas fríos se pueden encontrar en la ionosfera y en descargas luminiscentes, donde la parte luminiscente es debida a la desexcitación de los estados excitados electrónicamente.

Los plasmas fríos proporcionan un medio altamente reactivo a bajas temperaturas. En este caso los procesos de excitación resultan de la energía adquirida por los electrones en presencia del campo eléctrico, los cuales

colisionan con las moléculas del gas y producen especies reactivas frías (desde el punto de vista traslacional).

Las propiedades de este tipo de plasmas se analizan mediante distintas técnicas de diagnóstico como son la espectrometría de masas, la espectroscopía de absorción y emisión y las sondas electrostáticas. En el capítulo 2 se detallan las técnicas utilizadas en este trabajo.

### *Procesos cinéticos en plasmas fríos*

El estudio de los fenómenos que ocurren en el plasma debería considerar todos los tipos de procesos posibles. Sin embargo, esto implica la formulación de un modelo cinético muy extenso y complejo.

En las descargas luminiscentes se da la combinación de muchos procesos y la química se inicia mediante **procesos por impacto electrónico** que crean especies activas: iones, radicales y especies excitadas. Estos procesos tienen barreras energéticas y presentan una fuerte dependencia con la temperatura electrónica. Sus coeficientes cinéticos pueden aproximarse a menudo con una expresión de tipo Arrhenius:

$k = Ae^{\frac{E_a}{kT_e}}$ , en la que  $A$  es un factor pre-exponencial independiente de la temperatura y  $E_a$  es la energía de activación. Las colisiones con los electrones acelerados por el campo eléctrico causan en las especies presentes en la descarga reacciones de ionización, excitación, recombinación y/o ruptura de enlaces químicos, con la consiguiente generación de radicales. Los umbrales de energía para la disociación por impacto electrónico y la ionización son  $\sim 10 - 20$  eV. Valores típicos de coeficientes de reacción para  $T_e = 2 - 4$  eV son  $10^{-13} - 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Una vez formadas, las especies activas reaccionan con moléculas estables a través de procesos sin barrera energética. Sus coeficientes cinéticos son grandes y a menudo independientes de la temperatura del gas, como es el caso de la mayoría de las **reacciones ion-molécula**, y se pueden

aproximar con la expresión de Langevin:  $k = \left( \frac{4\pi^2 q^2 \alpha}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$ , donde  $q$  es la carga del electrón,  $\alpha$  la polarizabilidad y  $\mu$  la masa reducida.

Es necesario, además, considerar los procesos que tienen lugar en las **superficies** del reactor, entre los que destacan la neutralización de iones y la recombinación de neutros. La formación de especies en la pared puede

llegar a ser muy compleja y requerir una serie de etapas sucesivas. En general se distinguen dos mecanismos principales de reacción [Lie05]: el de Eley-Rideal (ER), en el que un átomo o radical incidente reacciona directamente con una especie adsorbida, y el de Langmuir-Hinshelwood (LH), que implica migraciones de especies adsorbidas sobre la superficie. En los plasmas fríos, con un elevado flujo de especies reactivas hacia la pared, el mecanismo ER suele predominar; en la química catalítica o en el medio interestelar, con bajos flujos de especies reactivas a la superficie es más importante el mecanismo LH.



## CAPÍTULO 2:

# SISTEMA EXPERIMENTAL



Este capítulo contiene la descripción pormenorizada del sistema experimental y, como ya se indicó en el Prólogo, el orden seguido corresponde a la cronología de los experimentos y a los elementos y etapas que éstos comparten. Se ha estructurado en cuatro apartados correspondientes, respectivamente, a la parte común de los experimentos espectroscópicos y a las tres técnicas experimentales empleadas en los estudios que comprende esta Tesis.

## 2.1 SISTEMA DE LÁSERES VISIBLES

Este título engloba la parte común de los experimentos espectroscópicos. A saber: los dos láseres visibles y sus sistemas de estabilización de frecuencia, el solapamiento de ambos hasta su posterior mezclado en un espejo dicróico y el uso de un ondámetro para medir la frecuencia del láser de colorante.

### 2.1.1 Láser de Ar<sup>+</sup>

#### *Descripción*

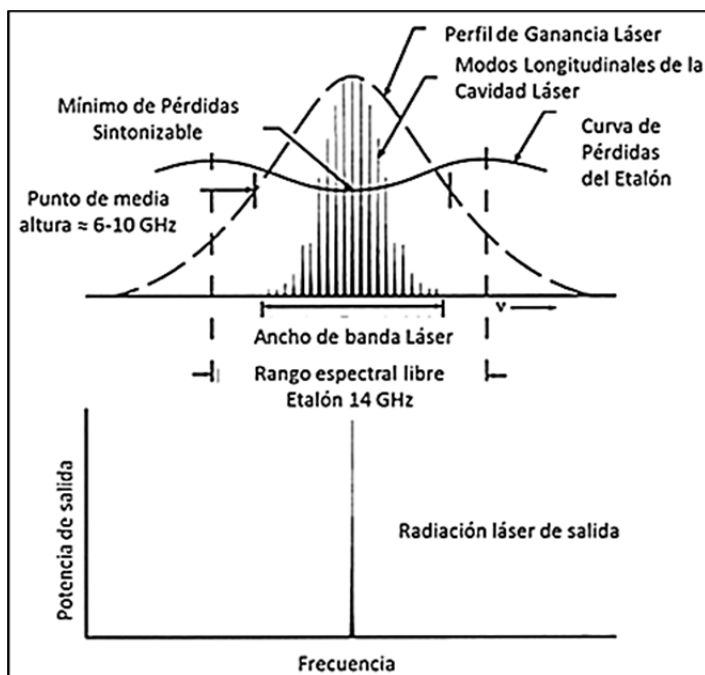
En esta Tesis se ha utilizado un láser de Ar<sup>+</sup> continuo monomodo, modelo BeamLok 2065 de Spectra Physics, que puede emitir en 10 líneas diferentes en el visible: 528.7, 514.5, 501.7, 496.5, 488.0, 476.5, 472.7, 465.8, 457.9 y 454.5 nm, y en 3 más en el ultravioleta: 363.8, 351.4 y 351.1 nm, siendo las más intensas las de 514.5 y 488.0 nm. Esas líneas se pueden seleccionar, bien insertando un prisma dentro de la cavidad óptica, bien utilizando un acoplador de salida con un recubrimiento reflectante de banda estrecha específico para cada línea. En este trabajo se ha usado únicamente la línea de 514.5 nm ( $19429\text{ cm}^{-1}$ ) empleando el acoplador de salida correspondiente. La anchura a media altura de la curva de ganancia es de 6-10 GHz ( $0.2 - 0.33\text{ cm}^{-1}$ ) y es la envolvente de unos 44 modos longitudinales separados 136 MHz ( $4.54 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ ) que compiten entre sí. El espaciado entre modos en la cavidad ( $\Delta\bar{\nu}$ ) viene dado por la longitud de ésta:  $\Delta\bar{\nu} = c/2L$ , donde “c” es la velocidad de la luz y “L” la longitud óptica de la cavidad, 1.10 m en este caso concreto.

Para operar el láser en modo único se inserta en la cavidad un etalón sólido (modelo 587 de Spectra Physics) que promueve la emisión láser de un único modo longitudinal. Este elemento opera como un interferómetro de Fabry-Perot y actúa como un filtro de paso de banda, introduciendo suficientes pérdidas en los otros modos para impedir que alcancen el umbral láser. Esto se esquematiza en la Figura 2.1 en la que se representa el mínimo de la curva de pérdidas del etalón sintonizado con el máximo de la curva de ganancia del láser. En este esquema pueden verse los modos longitudinales del láser de  $\text{Ar}^+$ , su curva de ganancia y el ancho de banda (4 - 8 GHz) ( $0.13 - 0.27 \text{ cm}^{-1}$ ) así como el intervalo espectral libre del etalón (en adelante FSR, de las iniciales en inglés de “Free Spectral Range”), su curva de pérdidas y el mínimo, el cual puede sintonizarse cambiando su temperatura. El FSR es la separación entre máximos de transmisión, que en este caso es de 14 GHz ( $0.47 \text{ cm}^{-1}$ ), de modo que sólo puede presentar un máximo de transmisión (o mínimo de pérdidas) dentro de la curva de ganancia del láser.

El sistema BeamLok del láser mantiene la estabilidad espacial del haz de salida tomando como referencia un punto fijo fuera de la cavidad. Consta de un soporte para el acoplador de salida con elementos piezocerámicos en sus puntos de apoyo, un detector de la posición del haz y un módulo de control remoto (modelo 2474 BeamLok). Cuando el BeamLok está conectado, el detector percibe cualquier cambio en la posición del haz y la electrónica aplica una tensión a los elementos piezoeléctricos del acoplador de salida para compensar y recuperar así la posición inicial. Este sistema permite, aplicando la misma tensión a los tres elementos piezocerámicos, desplazar mínimamente el espejo de salida sin cambiar su posición angular, permitiendo un ajuste muy fino de la longitud de la cavidad.

La potencia emitida por el láser operando en el modo  $\text{TEM}_{00}$  a 514.5 nm en condiciones óptimas de limpieza y alineamiento es de 2.4 W según especificaciones del fabricante y, aunque experimentalmente se obtuvieron 2.1 W con el acoplador de salida específico para esa línea, en los experimentos se emplean habitualmente potencias bastante menores. La estabilidad en la potencia de emisión es del  $\pm 0.3\%$  de la potencia media según especificaciones.





**Figura 2.1:** Mínimo de la curva de pérdidas del etalón sintonizado a la máxima ganancia del láser (adaptada del manual del láser de Ar<sup>+</sup>).

### ***Sistema de estabilización de frecuencia***

En Espectroscopía láser de alta resolución es de suma importancia que la frecuencia de los láseres con los que se trabaja (independientemente de si son de frecuencia fija o sintonizable) se mantenga lo más estable posible en torno a una frecuencia de referencia. Las fluctuaciones alrededor del valor de referencia deben ser menores que la resolución instrumental deseada.

La frecuencia de un modo longitudinal de la cavidad,  $\bar{\nu}$ , satisface la condición de resonancia:  $\bar{\nu} = \frac{mc}{2L}$ , donde  $m$  es un número entero,  $c$  la velocidad de la luz y  $L$  la longitud óptica de la cavidad. Como  $L$ , a su vez, es la suma de los espesores ópticos de los distintos medios ( $i$ ) dentro de la cavidad:

$$L = n_1 d_1 + n_2 d_2 + ..$$

2.1

siendo  $n$  el índice de refracción y  $d$  la longitud de cada medio, pequeños cambios en cualquiera de estos parámetros afectarán entonces a la frecuencia de emisión del láser. Por tanto, estudiar las causas de estos cambios es esencial para minimizarlos y así conseguir una frecuencia láser lo más estable posible [Dem08<sup>a</sup>].

De una parte, fluctuaciones en la temperatura producen cambios en la longitud de la cavidad al igual que variaciones en la presión ambiente lo hacen en el índice de refracción del aire en los espacios de la cavidad que estén abiertos. Tanto unos como otros se producen a largo plazo y de manera suave y se conocen como “derivas” de la frecuencia.

De otra, vibraciones acústicas de los espejos, oscilaciones provocadas por el flujo del agua de refrigeración, posibles fluctuaciones bien en la descarga del tubo de plasma en los láseres de gases, bien en el flujo del chorro (“jet”) en los láseres de colorante, causan inestabilidades a corto término o “jitter”, que ocurren en una escala de tiempos más corta y que suelen ser de menor amplitud que las derivas a largo plazo.

Para reducir ambos tipos de inestabilidades se utilizan técnicas “pasivas” de estabilización [Dem08<sup>a</sup>], como son el aislamiento de la cavidad tanto del tubo láser (a través del cual fluye el agua encargada de refrigerar el sistema) en el caso de láseres de estado gaseoso como el de  $\text{Ar}^+$ , como de la carcasa que lo rodea (que es fuente de otras vibraciones), un buen diseño mecánico para hacer la cavidad lo más estable posible, el uso de materiales para el resonador con bajo coeficiente de dilatación térmica (Cerodur, cuarzo fundido, Invar, etc.) para lograr una mayor estabilidad térmica, el sellado de los espacios abiertos al aire y el uso de encimeras ópticas antivibración. En los láseres de colorante, las fluctuaciones en la densidad del “jet” están causadas por pequeñas burbujas de aire, por variaciones de presión en el bombeo del colorante o por ondas superficiales a lo largo del “jet”, y se minimizan mediante el adecuado diseño del inyector de éste.

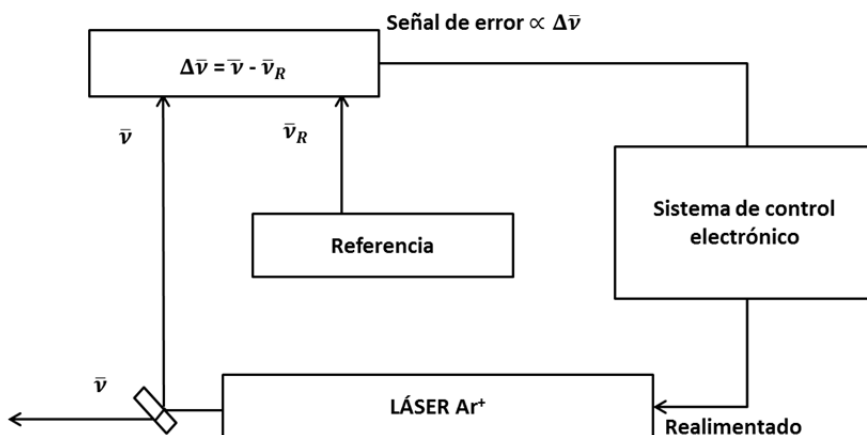
Sin embargo, además de estas técnicas pasivas son necesarios sistemas de estabilización “activa” de la frecuencia que compensen ambos tipos de inestabilidades. En concreto, el de este láser está construido en torno a un sistema de retroalimentación o servocontrol de dos etapas

diseñado en el Departamento (JR197), además del sistema BeamLok anteriormente descrito y el sistema Z-Lok (modelo 587 de Spectra Physics).

El sistema Z-Lok consta del etalón sólido y de su controlador electrónico (modelo 5870). Este sistema utiliza un elemento calefactor para estabilizar la temperatura del etalón y, además, para sintonizar su curva de transmisión con objeto de que el mínimo de pérdidas coincida con el máximo de la curva de ganancia. El controlador del Z-Lok también intercepta y modifica las señales del BeamLok para mantener el control sobre la longitud de la cavidad láser aparte de sus funciones normales de BeamLok. Además, está diseñado para prevenir los “saltos” de modo, que se producen cuando el modo longitudinal activo del láser y el mínimo de pérdidas del etalón derivan uno respecto al otro. Cuando esto sucede, otro modo longitudinal de la cavidad puede experimentar menores pérdidas que el modo activo inicialmente, y se produce un salto de frecuencia de una o más FSR de la cavidad. Eliminar saltos de modo implica “sintonizar”, bien el etalón (cambiando su temperatura), bien la longitud del resonador (cambiando la tensión aplicada a los piezoelectricos del sistema BeamLok). El diseño adoptado por Spectra Physics, actúa sobre el BeamLok anclando el modo longitudinal del láser a la curva de transmisión del etalón. En términos prácticos, aproximadamente cada minuto se produce un pequeño salto de frecuencia del láser para mantener centrado el modo en la curva de transmisión del etalón. Este comportamiento es incompatible con el objetivo de mantener el láser anclado a una referencia externa.

Por esta razón, en este trabajo se ha modificado el sistema comercial de estabilización activa del láser de  $\text{Ar}^+$  interceptando las señales que la lógica de control del sistema Z-Lok aplica a los piezoelectricos del acoplador de salida, e insertando en su lugar una señal de corrección procedente del sistema de realimentación basado en el espectro del  $\text{I}_2$ .

En sentido amplio, cualquier sistema realimentado compara de manera continua la variable que se desea controlar (“variable de proceso”) con un valor de referencia o “valor de consigna”, evalúa la diferencia entre ambas (desviación o “señal de error”), acondiciona y amplifica dicha señal y la aplica a algún elemento del sistema que modifique la variable de control y que lleve la señal de error a cero. En este caso, la frecuencia instantánea del láser de  $\text{Ar}^+$  se compara con una frecuencia de referencia generando la señal de error, que se acondiciona y se realimenta a las piezocerámicas del acoplador de salida, de tal forma que produzca el cambio necesario en la longitud de la cavidad para que la frecuencia del modo longitudinal activo sea la de referencia.



**Figura 2.2:** Esquema del sistema de realimentación de estabilización activa de la frecuencia del láser de Ar<sup>+</sup> (adaptado de [Dem08a]).

De acuerdo con el esquema representado en la Figura 2.2, la frecuencia del láser de Ar<sup>+</sup> es la variable que se quiere controlar. Como frecuencia de referencia se puede elegir la frecuencia del máximo o de un punto del flanco de la curva de transmisión de un interferómetro de Fabry-Perot estabilizado térmica y mecánicamente, la frecuencia de otro láser estabilizado o la frecuencia de una transición atómica o molecular. En el caso de esta Tesis, el valor de referencia escogido es la frecuencia de la componente hiperfina  $a_3$  de la transición P(13) correspondiente a la banda vibracional 43-0 de la transición electrónica  $B^3\Pi_g^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  del  $^{127}\text{I}_2$ , 582490603.38 MHz, la cual se conoce con una exactitud en torno a 0.1 MHz [Qui03].

La elección de una transición molecular en un gas como referencia absoluta se debe a dos razones esenciales para estudios espectroscópicos como éste: por un lado, su reproducibilidad e independencia de las perturbaciones externas y, por otro, la elevada exactitud con la que se puede medir. La precisión con la que la frecuencia del láser se puede estabilizar en el centro de dicha transición depende de dos factores: la anchura de la transición y la relación señal/ruido que se pueda conseguir en su detección. Dado que la precisión de la estabilización en frecuencia mejora cuanto

menor es la anchura de la transición, es natural que se utilicen técnicas espectroscópicas sub-Doppler de gran sensibilidad para conseguir relaciones señal/ruido lo más altas posibles y anchuras de línea muy pequeñas. Es esta Tesis se ha elegido la técnica de espectroscopía de polarización [Wie76] con detección óptica heterodina [Raa85] en la molécula de  $^{127}\text{I}_2$  para anclar la frecuencia de la línea de 514.5 nm a la componente hiperfina  $a_3$  de la transición visible P(13) 43-0.

La técnica está descrita en detalle en [Raa85, Wie76], y en relación con la estabilización de un láser de  $\text{Ar}^+$  en [Dom90]. Por ello, y aunque su implementación en esta Tesis ha requerido un esfuerzo considerable, no se repiten aquí los fundamentos teóricos. Baste decir que se trata de una técnica en la que dos fracciones del láser (bombeo y prueba) se propagan en el medio colinealmente y en direcciones opuestas. El haz de bombeo, con polarización circular, produce una birrefringencia macroscópica debido a la despoblación selectiva de algunos niveles  $M_J$  del medio (el vapor de  $\text{I}_2$  en este caso). El haz de prueba, con polarización lineal, se despolariza parcialmente al interactuar con este medio birrefringente, y una mínima fracción es transmitida a través de un polarizador cruzado. Sólo las moléculas con componente de velocidad nula en la dirección de propagación de los haces “ven” a ambos con la misma frecuencia e interactúan con ambos simultáneamente, contribuyendo a una señal libre de efecto Doppler. En la configuración empleada, el polarizador forma un pequeño ángulo ( $\sim 1^\circ$ ) con el de extinción total y, como se describe en [Wie76], ello proporciona una señal con perfil dispersivo centrada en la frecuencia de la transición. Este perfil es muy adecuado para sistemas de estabilización activa de la frecuencia de láseres ya que, de un lado, la polaridad de la señal indica la dirección del desplazamiento de frecuencia y, de otro, es más ancha que la primera derivada de una línea Lorentziana (que es el perfil que se observaría por ejemplo, en absorción saturada), con lo que el “rango de captura” de la señal cuando la frecuencia del láser no está próxima al centro de la línea es mayor.

Puesto que la cantidad de luz que llega al detector es muy pequeña, para lograr una alta relación señal/ruido se modula en amplitud el haz de bombeo y se detecta la señal en fase en el haz de prueba mediante un amplificador Lock-in [Dem08<sup>b</sup>].

En la Figura 2.3 se muestran (no a escala) los elementos que componen el sistema experimental construido para este tipo de espectroscopía. En primer lugar el haz de salida del láser de  $\text{Ar}^+$  se desdobra en un partidor de haz BS1 (“Beam Sampler”), de forma que uno de los dos

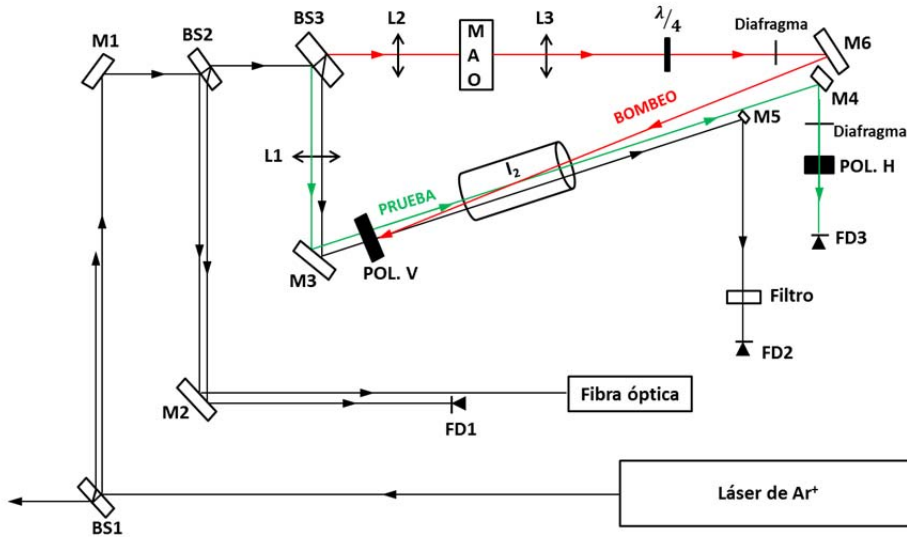
haces reflejados es interceptado por un espejo M1 que lo dirige a otro partidor de haz BS2, donde se vuelve a dividir. Los dos haces reflejados son interceptados por el espejo M2 y dirigidos, el primero de ellos a una fibra óptica (al principio ésta se conectó a un ondámetro para medir la frecuencia del láser de  $\text{Ar}^+$ , pero en modificaciones posteriores del sistema experimental acabó por no usarse) y el segundo, es detectado por un fotodiodo (FD1), que produce una señal eléctrica proporcional a la intensidad de luz del láser  $\text{Ar}^+$ . Esta señal se alimenta a la entrada 1 del sistema de servocontrol JR197.

El haz transmitido por BS2 se dirige a otro partidor de haz, BS3 (esta vez una lámina de vidrio), quien vuelve a dividir el haz, transmitiendo la fracción más intensa, que constituye el haz de bombeo para la espectroscopía de polarización, y reflejando otras dos fracciones menos intensas, una de las cuales constituye el haz de prueba.

La modulación en amplitud se realiza mediante un modulador acusto-óptico (en adelante MAO por sus siglas) [Qua65]. En este caso, utilizar uno de los haces deflectados por el modulador permite, por un lado, modular la amplitud a una frecuencia a la que el ruido de la potencia del láser sea mínimo y, por otro, eliminar las posibles interferencias del fondo coherente en el detector.

El haz de bombeo atraviesa el MAO (ISOMET, modelo 1205c-1-869), situado en una posición intermedia entre dos lentes L2 y L3 con recubrimiento antirreflectante de banda ancha (-en adelante BBAR de las iniciales en inglés de “Broad Band Anti Reflection”-, focal de 200 mm), que está sometido a una onda de presión de 80 MHz producida por elementos piezocerámicos oscilando a esa frecuencia, excitados por una unidad de control construida a tal efecto en el Departamento (JR150). El haz de bombeo interacciona con la onda de presión y es difractado por ella, sufriendo un desplazamiento en frecuencia óptica de  $n \times 80$  MHz ( $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ ). Orientando el cristal adecuadamente se puede conseguir que la mayor parte de la radiación incidente salga difractada en un único orden. La onda de presión, por otra parte, es modulada en amplitud a una frecuencia de 20 kHz generada por el controlador JR150, con lo que el haz de bombeo alterna entre dos direcciones de propagación y dos frecuencias diferentes. Una apertura deja pasar sólo la onda difractada que tiene la frecuencia 80 MHz menor que la de la onda incidente y que, como se ha indicado, está modulada en amplitud a 20 kHz. La modulación en amplitud permite la detección en fase de la señal en el haz de prueba con un amplificador lock-

in (Stanford Research Systems, SR510) cuya señal de referencia es proporcionada por la unidad de control del MAO.



**Figura 2.3:** Esquema (no a escala) del experimento de espectroscopía de polarización y de absorción que forma parte del sistema de estabilización “activa” de la frecuencia del láser de  $\text{Ar}^+$ . El significado de las abreviaturas se explica en el texto.

El haz de bombeo deflectado, a la salida del MAO y, tras atravesar la lente L3, se encuentra con una lámina de cuarto de onda de orden múltiple para 514 nm,  $\lambda/4$ . Esta lámina tiene su eje óptico girado a  $45^\circ$  de la dirección de polarización del láser de  $\text{Ar}^+$ , que es vertical, haciendo que la luz de salida esté circularmente polarizada. Posteriormente, tras cruzar un diafragma, incide en el espejo M6, quien lo envía hacia la célula de vidrio de 12 cm de longitud que contiene  $^{127}\text{I}_2$ . Una vez que la cruza, es bloqueado.

Los haces reflejados en BS3 son enfocados por una lente L1 (BBAR, focal 1000 mm) sobre el espejo M3 y de allí pasan a través de un polarizador Glan-Thompson, POL. V (Optics for Research, PLU8), colocado de manera que deje pasar luz con polarización paralela a la del láser de  $\text{Ar}^+$  (vertical). Así, una vez que están linealmente polarizados, atraviesan la célula con  $^{127}\text{I}_2$ . Uno de estos dos haces es el haz de prueba

para el experimento de espectroscopía de polarización, y forma un ángulo muy pequeño con el de bombeo ( $\sim 1^\circ$ ).

Como la frecuencia del haz de bombeo es 80 MHz inferior a la del haz de prueba, las moléculas que interaccionarán simultáneamente con ambos haces serán aquellas cuya componente de velocidad en la dirección de propagación de éstos sea tal que la frecuencia de la transición escogida esté desplazada por efecto Doppler 40 MHz por debajo del valor central de la distribución. El láser de  $\text{Ar}^+$ , por tanto, tiene una frecuencia 40 MHz superior a la tabulada para esa transición hiperfina cuando está anclado a ella. En este caso, la línea escogida como referencia es bastante intensa, está razonablemente aislada de las líneas más próximas y es relativamente fácil de identificar. Así, cuando está anclado a esta línea, el número de ondas del láser de  $\text{Ar}^+$  es  $19429.796443 \text{ cm}^{-1}$ .

El haz de prueba, tras cruzarse con el de bombeo, es reflejado por un espejo (M4) que lo dirige sobre un diafragma tras el que se sitúa otro polarizador Glan-Thompson, POL.H (Optics for Research, PLU8), que está girado un ángulo  $\theta$  menor de  $\sim 1^\circ$  respecto a la posición de extinción total. Un segundo fotodiodo (FD3), recoge la señal de polarización y se conecta al amplificador lock-in.

El haz que no se cruza con el de bombeo dentro de la célula es interceptado por un pequeño espejo (M5) que lo dirige a un fotodiodo (FD2) cuya salida se conecta a la entrada 2 del servocontrol JR197. Delante de FD2 se ha dispuesto un filtro rectangular de densidad neutra ( $10 \times 50 \text{ mm}^2$ ) que proporciona una atenuación lineal variable de la cantidad de luz que le llega al detector, y así se consigue evitar la posible saturación del mismo.

El sistema de servocontrol que se ha construido en el Departamento (JR197) y del que se proporcionan sus esquemas al final de esta Memoria, se utiliza tanto para reducir el “jitter” como para mantenerlo anclado a la mencionada línea  $a_3$ , y así conocer su frecuencia. Este sistema opera en dos etapas consecutivas: en la primera de ellas se encarga de reducir el “jitter” anclando el láser de  $\text{Ar}^+$  al flanco de una línea de absorción del  $^{127}\text{I}_2$ , mientras que en la segunda ancla la frecuencia del láser al espectro hiperfino del  $^{127}\text{I}_2$ , lo cual permite reducir las derivas a largo plazo y conocer con precisión la frecuencia del láser. Son necesarias dos etapas en vez de una sola en la que se anclase el láser directamente a la línea  $a_3$  de una parte porque la constante de tiempo del sistema de detección impediría compensar las fluctuaciones rápidas y, de otra, porque las fluctuaciones de



corto término son de mayor amplitud que la anchura natural de la líneas de interés y esto complica su observación e identificación.

Este diseño, cuyos antecedentes se encuentran en [Hoh72, Spi82], emplea el flanco del espectro de la intensa absorción del  $I_2$  a 582 THz (resultante del solapamiento de las líneas P(13) y R(15) de la banda vibracional 43-0) con toda su anchura como discriminador de frecuencia, y se ancla a él a corto término. En los servosistemas que toman como referencia la frecuencia de un pico o del flanco de la curva de transmisión de un interferómetro confocal de Fabry-Perot [Dem08<sup>a</sup>, Dom90], éste se elige tomando en consideración que los valores de FSR y Finesse sean acordes con el jitter del láser y que, a pesar de ser mecánicamente estable y poder ser evacuado y estabilizado en temperatura, es sensible a cambios mínimos de longitud y temperatura. Comparado con estos servosistemas, el diseño que aquí se emplea presenta grandes ventajas, como son la sencillez experimental y la independencia o insensibilidad a cambios de temperatura o presión en el entorno. Sin embargo, no permite conocer la frecuencia con la suficiente precisión, lo que hace imprescindible la segunda etapa en la que la frecuencia del láser se ancla a la transición hiperfina del  $^{127}I_2$ .

En la práctica, la forma de operar del sistema de retroalimentación JR197 es la siguiente:

- En el lazo de estabilización a corto término, la parte del servosistema conocida como comparador genera un voltaje igual a la diferencia de tensión entre las entradas 1 y 2, es decir, proporcional a la diferencia entre las intensidades luminosas detectadas por FD1 (proporcional a la potencia del láser de  $Ar^+$ ,  $P_0$ ) y FD2, colocado tras la célula de  $I_2$  (proporcional a la transmisión de la célula de  $I_2$ ,  $T(\nu) \cdot P_0$ )<sup>2</sup>. Ajustando la tensión de “offset” aplicada a los elementos piezocerámicos del láser, se puede sintonizar el láser a lo largo de la curva de absorción del  $I_2$  para aproximarla a la frecuencia de la línea  $a_3$ . En ese punto, mediante un controlador de ganancia se igualan las tensiones de las entradas 1 y 2:  $\alpha \cdot P_0 - T(\nu)P_0 = 0$ , y así la tensión a la salida del comparador y sus oscilaciones representan las variaciones de frecuencia del láser (y no de su potencia), ya que éstas se traducen en cambios en la intensidad luminosa transmitida por la célula de  $I_2$ :  $T(\nu) = \alpha$  [Spi82].

---

<sup>2</sup> Suponiendo que  $T(\nu, P_0) = T(\nu)$  para baja potencia del láser donde los efectos de saturación se pueden despreciar.

Esta salida del comparador es posteriormente acondicionada y amplificada en un amplificador tipo PID (“Proporcional, Integral, Diferencial”), cuyo objetivo es optimizar la respuesta del sistema para toda la gama de frecuencias de la señal de error (desde los mHz para las fluctuaciones térmicas o de presión ambiente hasta las decenas de kHz para las de origen acústico). El PID está formado por tres amplificadores dispuestos en paralelo que responden de manera distinta a la frecuencia: el proporcional, cuya salida es proporcional a la señal de error y con un ancho de banda o respuesta en frecuencia que llega hasta la resonancia mecánica del sistema espejo-piezocerámica; el integral, que da una respuesta proporcional a la integral de la señal de error y es imprescindible para llevar ésta a cero, ya que el proporcional no puede hacerlo porque su voltaje de salida tiende a cero a medida que la señal de error también lo hace; y, por último, el diferencial, que da cuenta de los transitorios rápidos de la señal de error. Este sistema de regulación resulta por tanto de gran utilidad porque aprovecha las ventajas de cada uno de los amplificadores, de manera que si la señal de error varía lentamente en el tiempo, predominará la acción proporcional e integral, mientras que si lo hace de forma rápida, predominará la acción diferencial. Su voltaje total es la suma de los voltajes de salida de los tres amplificadores que lo componen.

Una vez que la señal de error se ajusta a cero, se conecta o cierra el lazo de estabilización a corto término, que implica que la señal a la salida del PID se aplica a las piezocerámicas del acoplador de salida a través de la entrada J-Lok del controlador del láser (en ella se conectaría un accesorio comercial de láser denominado J-Lok que el láser de  $\text{Ar}^+$  no tiene). De este modo, la longitud de la cavidad responde a la señal de error manteniéndola próxima a cero, con lo que la frecuencia del láser se mantiene igual a aquella para la que la transmisión de la célula de  $\text{I}_2$  es la seleccionada. Además de minimizar el “jitter”, este sistema permite una cierta estabilización a largo término, ya que el perfil de transmisión de la célula de  $\text{I}_2$  varía sólo  $\sim 17 \text{ MHz}/^\circ\text{C}$ . No obstante, las oscilaciones de temperatura en el laboratorio superan ampliamente  $\pm 1^\circ\text{C}$ , y lo que es más relevante, este sistema no permite conocer con exactitud el valor de la frecuencia del láser, de ahí que se emplee la segunda etapa.

Con el láser de  $\text{Ar}^+$  ya anclado a corto término, se pueden hacer pequeños barridos controlados de frecuencia del láser para registrar el espectro hiperfino del  $^{127}\text{I}_2$ . Estos barridos se llevan a cabo bien

ajustando manualmente la ganancia  $\alpha$  del fotodiodo 1, bien añadiendo un voltaje externo al comparador, alterando así el punto de consigna. Los barridos deben tener como amplitud máxima el espaciado entre modos longitudinales de la cavidad (136 MHz), ya que si no se produciría un salto de modo, desanclándose el láser.

- En el lazo de estabilización a largo término se lleva a cabo el anclado de la frecuencia del láser de  $\text{Ar}^+$  a una línea del espectro hiperfino del  $^{127}\text{I}_2$ , lo cual permite tanto reducir las derivas a largo plazo como conocer con precisión la frecuencia del láser. Para ello se ha construido el experimento de espectroscopía de polarización con detección heterodina expuesto con anterioridad. En él, el fotodiodo FD3 recoge la señal de polarización y la envía al amplificador lock-in, cuya señal de referencia se la proporciona la unidad de control del MAO.

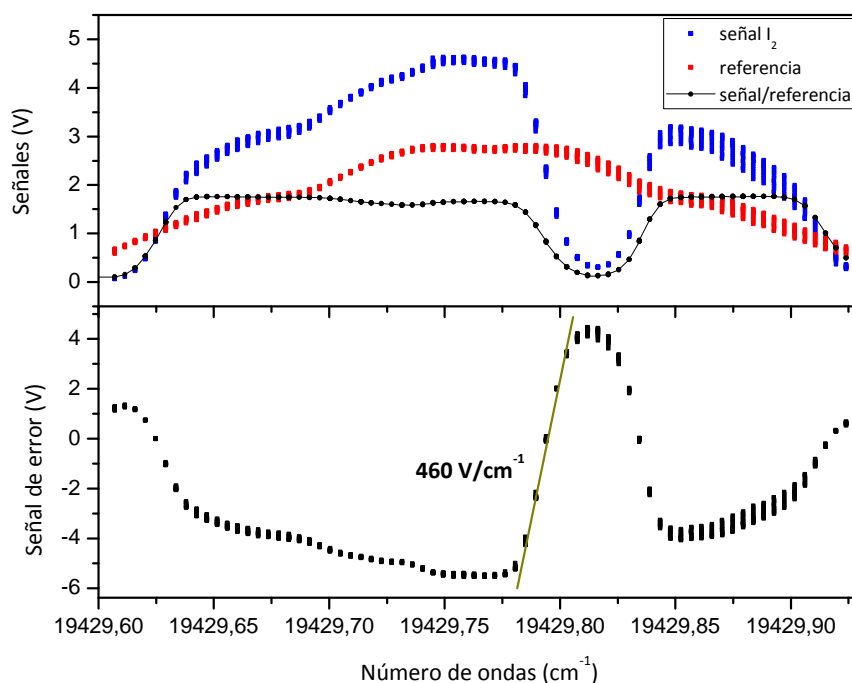
El ajuste de ganancia electrónico realizado en la primera etapa permite, como ya se ha señalado, sintonizar el láser en un pequeño rango e identificar la componente  $a_3$ . Una vez sintonizado el láser a la frecuencia del centro de dicha transición, se habilita la conexión de la salida del lock-in a una tercera entrada del controlador JR197, donde se suma a una de las entradas del comparador. De este modo, la señal proveniente del espectro hiperfino del  $\text{I}_2$  ajusta finamente el punto de consigna del bucle de estabilización a corto término, de forma que la señal del lock-in se mantenga igual a cero, correspondiente al centro de la transición. De esta manera la frecuencia del láser mantiene la estabilidad a corto término proporcionada por el primer bucle de estabilización, pero además se mantiene en el centro de la línea  $a_3$ , evitando así tanto los efectos de deriva de temperatura sobre el perfil Doppler del  $\text{I}_2$  como las posibles derivas de los componentes electrónicos en el PID, que contribuirían a la señal de error sin ser causadas por fluctuaciones de frecuencia del láser.

Tanto el uso del flanco de la transición del  $^{127}\text{I}_2$  como el de la espectroscopía de polarización para el anclado a la línea  $a_3$  han sido descritos con anterioridad en la literatura. Sin embargo, su empleo simultáneo para estabilizar activamente y conocer la frecuencia del láser de  $\text{Ar}^+$  es un desarrollo completamente novedoso de este trabajo, en la medida de mi conocimiento.

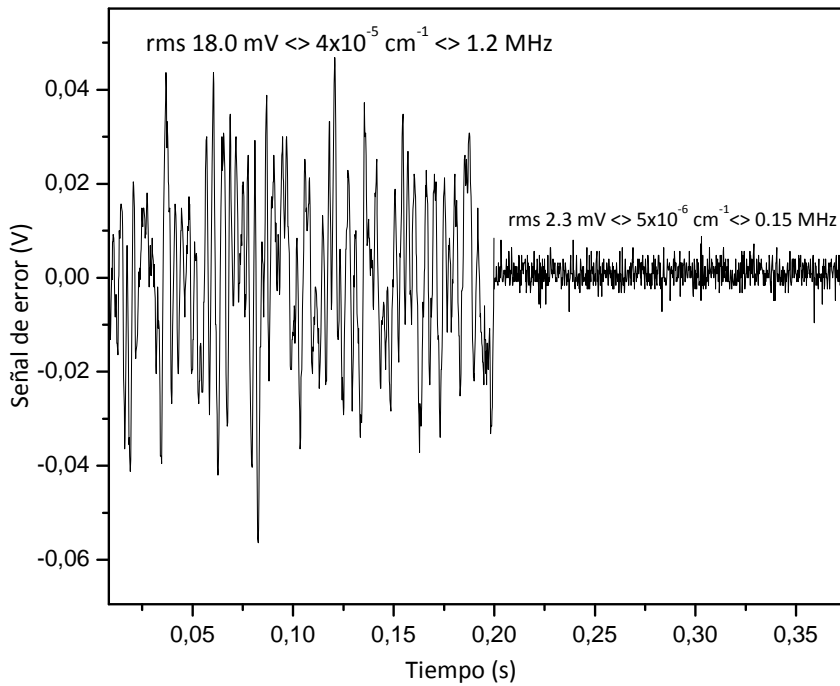
Cuando el sistema es incapaz de mantener la señal de error en torno a cero, bien por sobrecarga, bien porque se produce un salto de

modo longitudinal, un avisador acústico se dispara, indicando que es necesario volver a anclar el láser.

Para caracterizar el sistema de estabilización activa de la frecuencia del láser de  $\text{Ar}^+$  se han llevado a cabo, en primer lugar, medidas de la pendiente en el flanco del espectro de la absorción del  $\text{I}_2$  y de los valores rms de las señales de error a partir de las cuales se calcula la amplitud de las oscilaciones de frecuencia con el sistema de estabilización conectado y sin conectar a corto término. En la Figura 2.4 superior se muestra el barrido del etalón del láser de  $\text{Ar}^+$  para registrar el espectro de absorción del  $\text{I}_2$  y en la inferior, el valor calculado de la pendiente:  $460 \text{ V/cm}^{-1}$ . En la Figura 2.5 se representa la señal de error cuando el lazo de estabilización a corto término está sin conectar (izquierda) y conectado (derecha). La amplitud de la oscilación de la frecuencia en el primer caso es de  $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  (1.2 MHz), valor que disminuye a  $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  (0.15 MHz) cuando el láser de  $\text{Ar}^+$  se ancla a corto término.

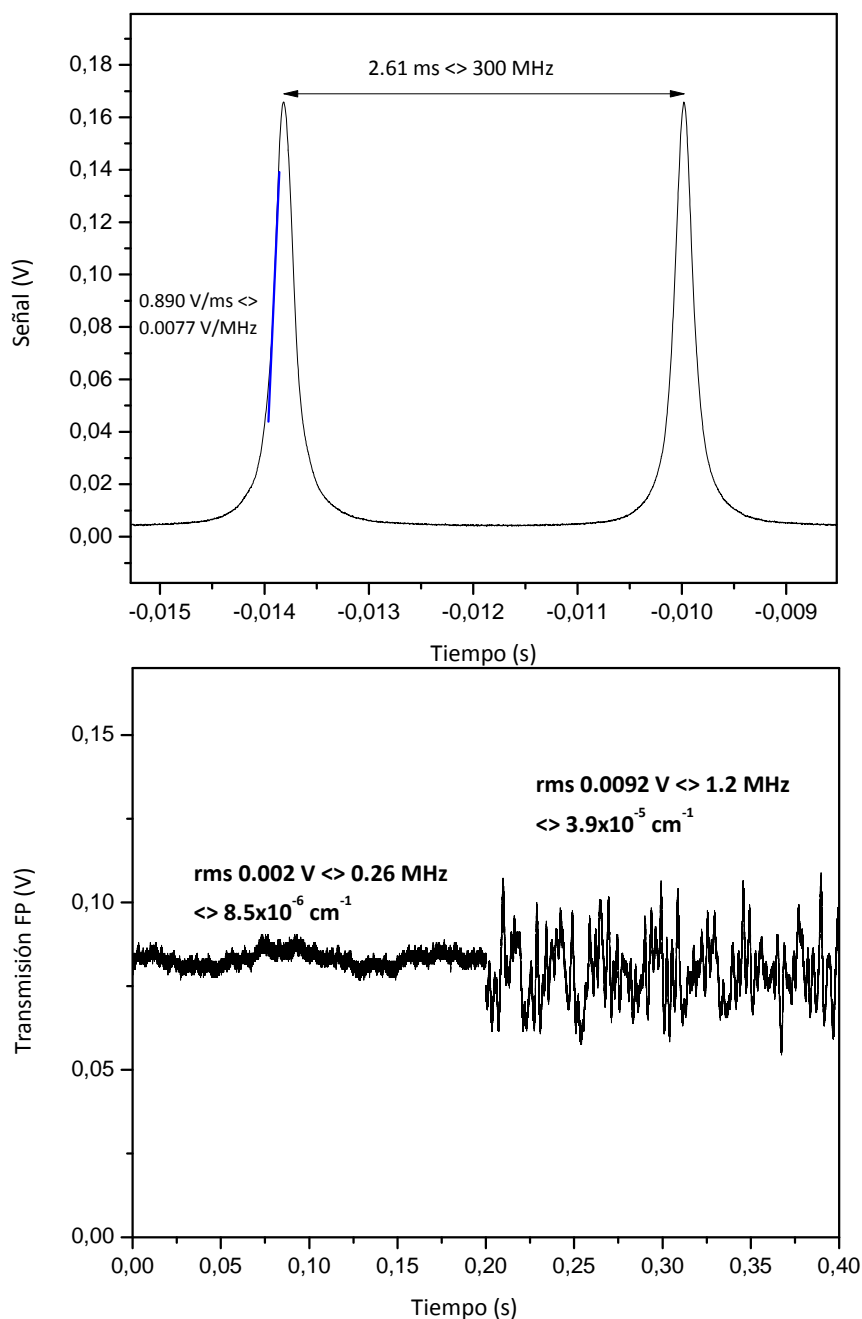


**Figura 2.4:** Barrido del etalón del láser de  $\text{Ar}^+$  (superior) y estimación de la pendiente en el flanco del espectro de la absorción del  $\text{I}_2$  (inferior).



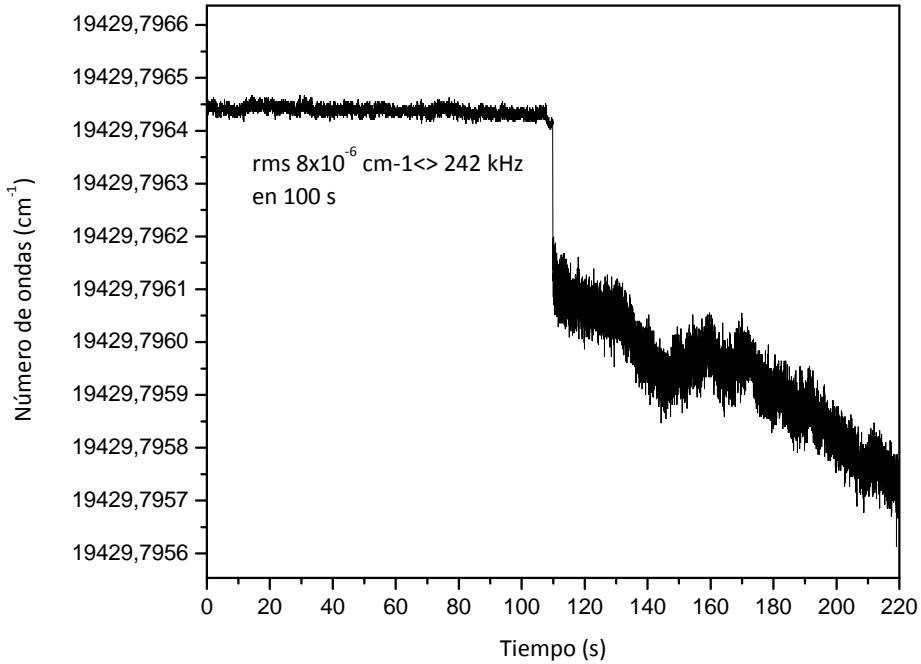
**Figura 2.5:** Señal de error rms cuando el sistema de estabilización a corto término del láser de  $\text{Ar}^+$  está desconectado (izquierda) y conectado (derecha).

Si bien esta medida da unos valores bastante veraces de la estabilidad del láser, no son estrictamente correctas, ya que alteraciones espurias del punto de consigna de los bucles de estabilización supondrían cambios de frecuencia que pasarían inadvertidos. Por ello se han llevado a cabo otro tipo de medidas independientes, midiendo el jitter en los picos de transmisión de un interferómetro de Fabry-Perot externo ( $\text{FSR}=300 \text{ MHz}$ ) y de la deriva con el mismo ondámetro que se emplea para medir el número de ondas del láser de colorante y que se describe más adelante. En la Figura 2.6 superior se representan las franjas de transmisión de dicho interferómetro cuando está en modo de barrido, junto con el cálculo de la pendiente en la zona central de la franja ( $0.0077 \text{ V/MHz}$ ), y en la inferior las variaciones de transmisión en el flanco (ahora sin barrer) cuando el lazo de estabilización a corto está conectado (izquierda) y sin conectar (derecha). La amplitud de la oscilación de la frecuencia en el primer caso es de  $8.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  ( $0.26 \text{ MHz}$ ) y  $3.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  ( $1.2 \text{ MHz}$ ), valores que casan muy bien con los anteriores.



**Figura 2.6:** Estabilización a corto término del láser de  $\text{Ar}^+$ . **Superior:** franjas de transmisión del interferómetro de Fabry Perot cuando está en modo de barrido y cálculo de la pendiente en la zona central de la franja. **Inferior:** Variaciones de transmisión en el flanco (ahora sin barrer) cuando el lazo de estabilización a corto término está conectado (izquierda) y desconectado (derecha).

Por último, la Figura 2.7 ilustra la estabilidad a largo término mediante la medida (en 100 s) de la deriva de la frecuencia del láser de  $\text{Ar}^+$  con el ondámetro con el lazo conectado (izquierda) y sin conectar (derecha). Se ha estimado que la estabilidad a largo término es del orden de  $8 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 2.7:** Lazo de estabilización a largo término del láser de  $\text{Ar}^+$  conectado (izquierda) y sin conectar (derecha).

### 2.1.2 Láser de colorante

#### *Descripción*

Se trata de un láser de colorante comercial (modelo Spectra Physics 380D) continuo, monomodo, con cavidad en anillo y sistema de estabilización activa de la frecuencia. El diseño en anillo de la cavidad evita el quemado espacial de agujeros (“spatial hole-burning”). Este efecto consiste en la creación de regiones de ganancia no utilizadas en el medio láser (ya que los nodos de una onda estacionaria se producen siempre en el mismo sitio). Ésta es una de las mayores fuentes de inestabilidad en muchos láseres con cavidad lineal, y se evita con el diseño de las cavidades en anillo ya que la condición de resonancia se satisface para una onda viajera, que evita que se formen nodos estacionarios.

Como bombeo del láser de colorante se utiliza un láser de  $\text{Ar}^+$  (Spectra Physics modelo 2060) operado en modo multilinea. Un periscopio dirige el haz de bombeo al láser de colorante y rota su polarización  $90^\circ$ . El espejo de bombeo, de tipo “broad band”, se encarga de enfocar el haz de bombeo sobre el “jet” de colorante.

La potencia cuando se emplea como colorante Rodamina 6G, debe ser 800 mW con 6 W de bombeo, cuando éste se bombea con un láser de  $\text{Ar}^+$  a 514 nm, en el máximo de emisión de este colorante (580 nm), y debe ser sintonizable entre 570 y 630 nm aunque su rendimiento será menor. La potencia real de salida del láser de colorante utilizando como bombeo el láser de  $\text{Ar}^+$  (Spectra Physics modelo 2060) operado en modo multilinea a 9 W, es de 300 mW a 580 nm, dependiendo de la zona de la curva de ganancia. Para la Rodamina 110, con un bombeo de 8 W se ha medido en el máximo de emisión de este colorante (550 nm) una potencia de 70 mW.

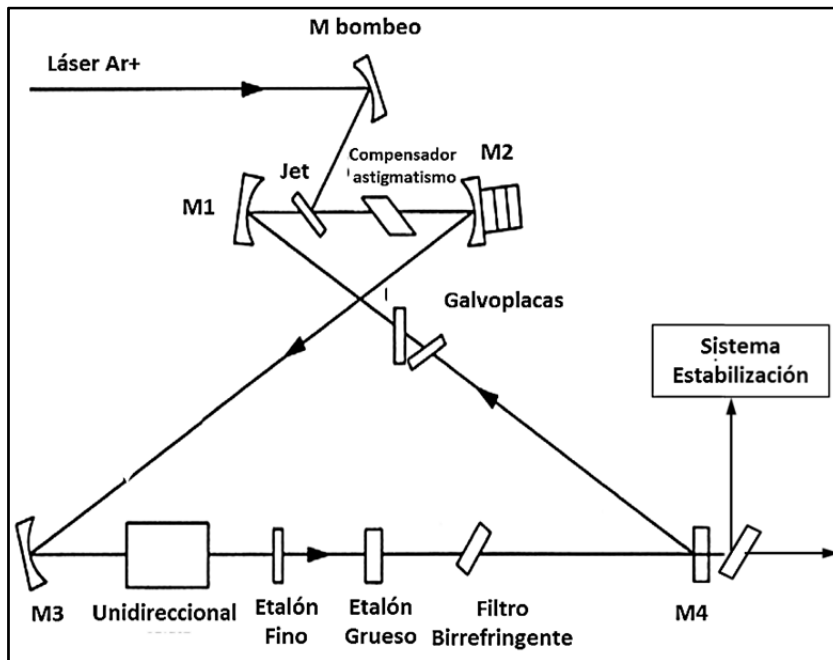
En la Figura 2.8 se representa el esquema de la cavidad óptica, en la que puede apreciarse que está compuesta por cuatro espejos que dan lugar a la configuración en forma de “8” o anillo: M1, M2 y M3 (curvos) y el espejo de salida, M4 (plano). Se observa que M2 está montado sobre un elemento piezocerámico, que forma parte del sistema de estabilización activa del láser, que se describirá más adelante.

En dicha figura se muestran además, los elementos que permiten la operación en modo único y la sintonía de frecuencia: un Filtro Birrefringente y dos Etalones, uno fino y otro grueso (en este trabajo sólo el



etalón grueso ha estado inserto dentro de la cavidad láser, así que no se describe el otro). Estos elementos seleccionan el modo activo de la cavidad y la longitud de ésta es la que determina su frecuencia exacta. La longitud de la cavidad se controla mediante dos Galvoplacas y la piezocerámica del espejo M2.

El Filtro Birrefringente, un filtro de Lyot triple insertado al ángulo de Brewster, se utiliza para el ajuste “grueso” de la frecuencia del láser. Su modo de operar produce un giro del plano de polarización de la luz dependiente de la longitud de onda y del ángulo que forman el eje óptico y el plano horizontal. Debido al gran número de superficies al ángulo de Brewster dentro de la cavidad, aquella longitud de onda cuya rotación corresponda a un múltiplo entero de  $\pi$  es la que sufre menores pérdidas y, por tanto, a la que emite el láser. Su anchura es de unos  $\text{cm}^{-1}$  y soporta varios modos oscilando simultáneamente con un espaciado de 200 MHz.



**Figura 2.8:** Esquema de la cavidad óptica del láser de colorante (adaptada del manual del láser de colorante).

El Etalón Grueso (Spectra Physics 581B) está formado por dos láminas de sílice fundida separadas por un espaciador, tiene un rango espectral libre de 75 GHz y está estabilizado en temperatura. Provoca la operación en modo longitudinal único seleccionando uno de los soportados por el filtro birrefringente. El espaciado se ajusta mínimamente por una piezocerámica cuya elongación varía según el voltaje que le aplica un servocontrol. Así se consigue que un máximo de transmisión del etalón esté anclado a la frecuencia del modo activo del láser y que el etalón siga al láser en los barridos de frecuencia de éste para que no se produzcan saltos de modo.

Las Galvoplacas son dos placas de cuarzo montadas sobre dos galvanómetros insertas en la cavidad al ángulo de Brewster. Cuando a los galvanómetros se les aplica una corriente eléctrica las placas giran amplitudes iguales en sentidos opuestos, y debido a que el índice de refracción del cuarzo es mayor que el del aire, la longitud óptica efectiva de la cavidad cambia, sintonizando así la frecuencia del modo. Esta variación no altera ni el camino óptico del resto de la cavidad ni el alineamiento óptico de ésta. El servosistema de anclado del Etalón Grueso detecta la variación de frecuencia y permite barrer entre 30 y 40 GHz ( $1$  a  $1.3\text{ cm}^{-1}$ , dependiendo de la zona de la curva de ganancia en la que se trabaje) de forma estable y sin saltos de modo.

El Dispositivo Unidireccional, formado por un rotador de Faraday y una lámina de cuarzo cristalino, selecciona la operación en una única dirección de la cavidad mediante el giro del plano de polarización de la luz que se propaga en la dirección no deseada. Así, ésta aumenta sus pérdidas en mayor proporción en todas las superficies intracavidad que estén situadas al ángulo de Brewster. Su uso, por tanto, evita que la emisión salte de forma errática entre los dos sentidos en los que puede viajar la onda viajera.

Por último, en la Figura 2.8 puede verse un Compensador de Astigmatismo, que es un rombo de sílice fundida que compensa el astigmatismo de la cavidad causado por los espejos curvos M1, M2 y M3 que están fuera del eje óptico y producen longitudes de paso con distinta focal.

### ***Sistema de estabilización de frecuencia***

Como se indicó anteriormente, la estabilización pasiva comprende el diseño mecánico adecuado de la cavidad y del sistema de circulación del colorante.

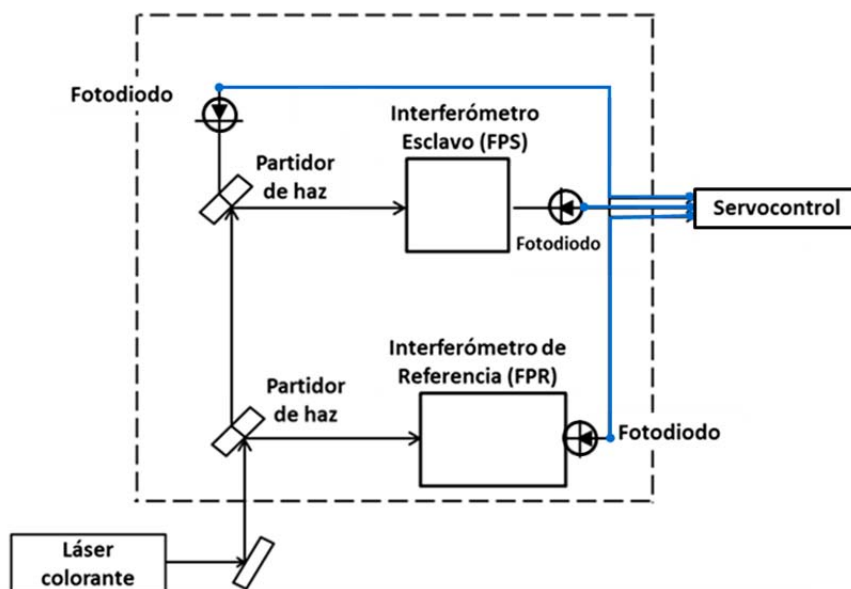
El sistema de estabilización activa y barrido controlado de la frecuencia del láser de colorante es un sistema comercial (Spectra Physics Stabilok modelo 388) que consta de dos interferómetros sintonizables de Fabry-Perot de baja fineza, tres fotodiodos y la electrónica necesaria para su control, tal como se indica en la Figura 2.9 (la fineza o “finesse” ( $F^*$ ) de un interferómetro se define como la relación entre el intervalo espectral libre (FSR) y la anchura a media altura de las franjas de transmisión, y depende fundamentalmente de la reflectividad, del alineamiento de los espejos y de la calidad de sus superficies).

El Stabilok se dispone separadamente del resto del láser y sobre él se hace incidir una fracción extraída del haz de salida del láser de colorante mediante un partidor de haz. Esta fracción es dividida nuevamente en otro partidor de haz, que envía una fracción a uno de los interferómetros de Fabry-Perot conocido como Interferómetro Esclavo (en adelante FPS, de las iniciales en inglés de Fabry-Perot Slave), otra fracción al Interferómetro de Referencia (en adelante FPR, de las iniciales en inglés de Fabry-Perot Reference) y una tercera al fotodiodo de referencia para compensar las fluctuaciones de intensidad del láser.

La estabilización de la frecuencia del láser de colorante con cavidad en anillo se hace mediante el anclado de la misma a una franja del interferómetro de referencia ( $\text{FSR}=500\text{ MHz}$ ,  $F^*=3$ ), el cual está estabilizado en temperatura (mediante un elemento calefactor en su interior) y en presión (mediante sellado al exterior). Las desviaciones de la frecuencia del láser respecto a este valor de referencia son detectadas por el fotodiodo del interferómetro de referencia, como cambios de transmisión, y corregidas mediante una señal de error que se realimenta al elemento piezocerámico en el que está montado el espejo M2 y a las galvoplacas. La señal de error se calcula como la diferencia entre el valor del cociente entre la señal transmitida por el FPR y la recibida por el fotodiodo de referencia y un valor concreto de ese cociente a una frecuencia dada. La señal de error producida por las derivas lentas (hasta 500 Hz) es la que se realimenta a las galvoplacas, y la que se debe a las fluctuaciones rápidas (de 0.02 a 10 kHz), la que va al elemento piezocerámico. Para realizar barridos del láser de colorante con la frecuencia estabilizada, hay que barrer la posición de las

frangas del FPR. La longitud óptica de éste se varía mediante la rotación de una galvoplaca montada sobre un galvanómetro que se encuentra en el interior de la cavidad del interferómetro de referencia. Al estar el láser anclado al flanco de una franja de transmisión, el desplazamiento de ésta provoca que el sistema de estabilización responda automáticamente, produciendo un barrido en frecuencia del láser. Al mismo tiempo, el etalón grueso (con un servocontrol independiente) también sigue a la frecuencia.

El Interferómetro Esclavo (FSR=10 GHz y  $F^*=3$ ), de menor tamaño y controlado por una piezocerámica, en condiciones normales se mantiene “pasivo” mientras el láser de colorante se mantiene anclado al Interferómetro de Referencia. Es el encargado de recuperar la frecuencia del láser cuando hay una perturbación mayor que el intervalo de captura del FPR.



**Figura 2.9:** Esquema del módulo de estabilización activa del láser de colorante (adaptada del manual del láser de colorante).

La electrónica del Stabilok puede controlar el intervalo del barrido, el tiempo del mismo así como la frecuencia de partida. Además, cuenta con un panel que controla el voltaje de la piezocerámica, la corriente que se

aplica a los galvanómetros y la intensidad de la luz. En este trabajo, tanto la velocidad como la amplitud de los barridos se controlan aplicando una señal externa proveniente de un generador de rampas construido en el Departamento (JR15). El motivo es conseguir mayor versatilidad y control del barrido, así como sincronizarlo con otros elementos del experimento, como la adquisición de datos y el barrido en temperatura del horno de  $\text{LiNbO}_3$ .

Con el sistema completo se pueden realizar de forma automática barridos típicos de 30 GHz ( $1 \text{ cm}^{-1}$ ) y hasta 40 GHz ( $1.3 \text{ cm}^{-1}$ ) en ciertas zonas espectrales, con una duración entre 0.1 y 10 min. La estabilidad en frecuencia según las especificaciones del fabricante es 1 MHz (rms) para tiempos inferiores a 5 s y menor de 50 MHz/hora, aunque en la práctica es cercano a 3 MHz.

Por último, es necesario hacer hincapié en el aspecto singular del láser de colorante de no linealidad del barrido, ya que esto condiciona la precisión y exactitud de las medidas de frecuencia. La frecuencia a lo largo de un barrido ni varía linealmente con el tiempo, ni esa variación es completamente reproducible en barridos consecutivos, a pesar de ocurrir en la misma zona espectral. Las especificaciones del fabricante dan un margen  $<2\%$  para esta no linealidad, aunque no explican cómo se realiza esta medida ni cuál es el origen de este efecto. El problema de la no linealidad en el barrido afecta en general a todos los sistemas de láseres sintonizables. Ello obliga al uso en los dispositivos experimentales de distintas estrategias, frecuentemente basadas en escalas de frecuencia intermedias (franjas de transmisión de un interferómetro) y el registro simultáneo del espectro de un patrón. Sin embargo, tal como se describe en el subapartado 2.1.4, el método aquí utilizado para conocer el valor absoluto de la frecuencia de este láser y conseguir una escala lineal en frecuencias a pesar de la no linealidad del barrido empleando un medidor de longitud de onda rápido y preciso, permite una mejora sustancial.

### 2.1.3 Medida de la frecuencia del láser de colorante

En esta Tesis, la medida de la frecuencia del láser sintonizable de colorante se ha realizado por comparación con otras longitudes de onda conocidas, en este caso concreto la del láser de referencia ( $\text{Ar}^+$ ) estabilizado en frecuencia y anclado a la transición hiperfina  $a_3$  de la transición P(13) correspondiente a la banda vibracional 43-0 de la transición electrónica

$B^3\Pi_g^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  del  $^{127}\text{I}_2$ . Para ello se ha utilizado un ondámetro (“wavemeter”) o lambdámetro basado en interferómetros de Fizeau [Sny82], High Finesse WSU10, cuyo rango de medida es de 350 a 1120 nm y su exactitud es de 10 MHz ( $3\sigma$ ), y que es calibrado con ese mismo láser de referencia, tal como se describirá en el punto 2.1.4. Dado que este instrumento realmente compara longitudes de onda (o números de onda), el término “frecuencia” en este trabajo se utiliza de una manera laxa, utilizando siempre longitudes de onda en el vacío y, por tanto, relacionadas con la frecuencia mediante la velocidad de la luz en el vacío.

La velocidad de adquisición de datos de este lambdámetro es de hasta 500 Hz y de cálculo de la longitud de onda de 400 Hz, proporcionando medidas de longitud de onda en solo 1 ms en cada punto del espectro. Se conecta al ordenador mediante un puerto USB 2.0 y permite ser disparado en modo pulsado mediante pulsos (opción TTL), lo cual garantiza la sincronización entre la adquisición de señales del experimento y la medida de la longitud de onda en ese mismo instante.

Así, la medida de la frecuencia del láser de colorante se hace al mismo tiempo que ésta se va barriendo. Como ya se indicó anteriormente, los láseres sintonizables presentan la singularidad de que su barrido no es lineal, lo cual es un problema en los sistemas clásicos como el de las referencias [Dom90, San95] donde, para obtener una escala absoluta de frecuencias adecuada se hace un calibrado usando el espectro de absorción de un gas patrón, y para linealizar los espectros, se utiliza una escala intermedia de frecuencias proporcionada por las franjas de transmisión de un interferómetro tipo Fabry Perot. Sin embargo, frente a estos montajes clásicos el uso del ondámetro presenta múltiples ventajas:

- Una medida casi instantánea de la frecuencia en cada punto del espectro que evita la repetición del barrido completo caso de que se produzca un salto de modo que rompa la continuidad de la escala intermedia.
- No tener que interpolar “a posteriori” para calibrar la escala intermedia y así conocer la frecuencia en cada punto del espectro.
- Un ahorro sustancial de tiempo respecto a los montajes clásicos en los que hay que encontrar el centro de cada pico del gas patrón e introducir manualmente su frecuencia antes de la interpolación mencionada arriba.

- La exactitud del método clásico depende del calibrante disponible en cada zona.
- Con el lambdámetro es mucho más sencillo promediar distintos barridos para mejorar la relación señal/ruido, mientras que con el sistema clásico sólo es viable realizar un barrido lento con constante de tiempo alta en la detección., ya que el procesamiento de la escala de frecuencias es extremadamente laborioso.
- Una mayor exactitud alcanzable con instrumentos comerciales modernos, la cual puede llegar a 1 MHz y que, en el caso de esta Tesis es de 10 MHz ( $3\sigma$ ).

Este instrumento cuenta, además, con un “software” (“Laser Control Option”) con un controlador de tipo PID que permite realizar barridos de frecuencia que sigan cualquier función matemática. La forma de operar es la siguiente: el ondámetro realiza la lectura de la frecuencia instantánea y pasa el resultado a la parte del programa que procesa la señal. Por comparación con el valor deseado (que puede programarse como una función del tiempo) se genera una señal de error, que es usada por este controlador para calcular y generar la señal de control sobre la frecuencia del láser mediante un algoritmo PID. Este tipo de control se ha empleado en el estudio espectroscópico del ion  $\text{ArH}^+$  para realizar barridos controlados y en el capítulo 5 se dan los detalles concretos.

#### **2.1.4 Solapamiento y mezclado de los dos láseres**

Descritos ambos láseres y sus sistemas de estabilización de frecuencia, se detalla ahora cómo se realiza su solapamiento, mezclado y redirección hacia los dos experimentos espectroscópicos que se han llevado a cabo en este trabajo.

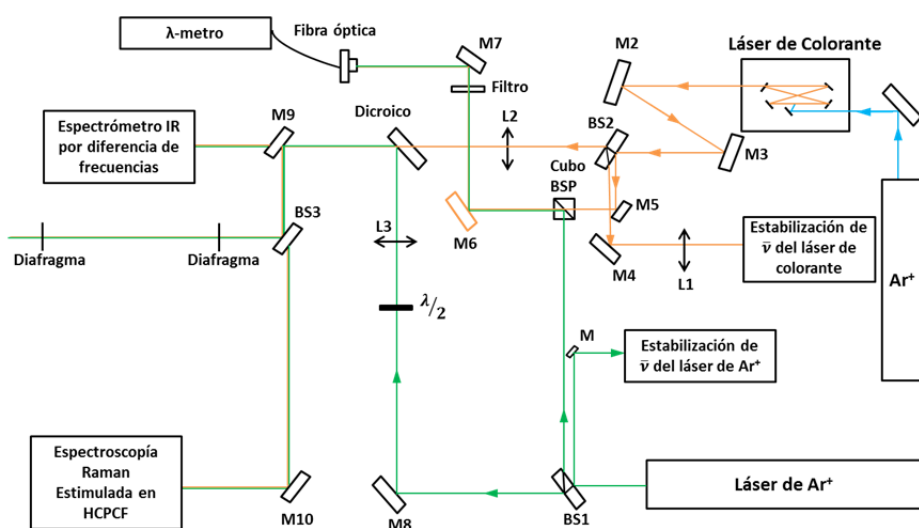
Los dos haces visibles son guiados mediante espejos hasta un espejo dicróico donde se realiza su solapamiento. A lo largo de esta Tesis, numerosos elementos ópticos y su disposición se han ido sustituyendo y modificando, respectivamente, en función de las distintas necesidades que han ido surgiendo, tanto de espacio como de mejoras en los experimentos, pero la exposición aquí se limitará al trazado último en el que han convivido ambos experimentos sobre la mesa óptica de trabajo.

En la Figura 2.10 se representa un esquema (no a escala) de dicha distribución. Como se puede observar, el haz del láser de colorante es conducido por dos espejos “broad band”, M2 y M3, hacia el espejo dicróico. Un partidor de haz, BS2, intercalado en su camino, produce dos haces reflejados. Uno incide sobre otro espejo, M4, que lo envía al sistema comercial de estabilización de frecuencia del láser de colorante (Stabilok). Para adaptar el tamaño del haz y enfocarlo en la rendija de entrada del mismo, se dispone a 75 mm de éste la lente L1 (BBAR, 750 mm de focal). El otro haz reflejado es interceptado por el espejo M5, que lo dirige hacia un cubo de polarización BSP (“polarizing beam-splitter cube”, de dimensiones 10x10x10 mm<sup>3</sup>). Éste, compuesto por dos prismas triangulares unidos entre sí, tiene la propiedad de reflejar en la interfase de unión la luz con polarización S (perpendicular al plano de incidencia), y de transmitir la luz con polarización P (paralela a dicho plano). En este caso, el cubo BSP se ha dispuesto de manera que se transmita el haz de colorante, que lo atraviesa manteniendo su polarización horizontal, y se refleje el haz de Ar<sup>+</sup> (procedente del partidor de haz BS1 colocado a la salida del láser) sin cambiar su polarización vertical. Debido a que la reflexión no es total, una fracción de este haz se pierde por transmisión y es bloqueada a la salida del cubo. A la salida del cubo BSP ambos haces inciden sobre el espejo M6 y se dirigen por medio del espejo M7 hacia la entrada de una fibra óptica (Thorlabs P1-630A-FC-2), que se conecta al ondámetro (High Finesse WSU/10). Un filtro rectangular de densidad neutra de dimensiones 10x50 mm<sup>2</sup> permite regular la cantidad de luz detectada por la fibra óptica. Para medir la longitud de onda del láser de colorante en cada experimento basta con bloquear el paso del láser de Ar<sup>+</sup>. Así mismo, al impedir el paso al láser de colorante, se realiza el calibrado del ondámetro con el láser de Ar<sup>+</sup>, lo cual asegura su precisión en el transcurso de los experimentos.

Paralelamente, el haz de Ar<sup>+</sup> a la salida del láser incide en BS1 y, de las dos reflexiones que genera, una es la que se emplea para calibrar el ondámetro, mientras que la otra es guiada por el espejo M a la parte del experimento dedicada a la estabilización de frecuencia de este láser. La fracción transmitida, a su vez, es reflejada por el espejo M8, atraviesa L3 e incide sobre el espejo dicróico, donde se mezclará con la fracción de colorante procedente del partidor de haz BS2 después de atravesar L2. El espejo dicróico empleado (Semrock, LPD01-514RS-25) posee una alta reflectividad (>94%) para 514.5 nm y una alta transmisión (>93%) para longitudes de onda en el rango 526-798 nm. Las lentes L2 (BBAR, focal 750 mm) y L3 (BBAR, focal 1494 mm) cumplen la función en el experimento de absorción infrarroja de adaptar el tamaño de los haces visibles y colimarlos



para que, al ser enfocados posteriormente sobre el cristal de  $\text{LiNbO}_3$  por una lente acromática situada delante del horno que lo aloja, se obtengan unas condiciones de enfoque adecuadas.



**Figura 2.10:** Esquema de la disposición de los componentes ópticos en el mezclado y solapamiento de los haces visibles.

Para ambos experimentos, es indispensable que los haces puedan alinearse para que sean colineales a la salida del espejo dicróico. Para verificar el alineamiento se inserta después de éste un espejo abatible, M9, que se utiliza para dirigir los haces de ambos láseres sobre dos diafragmas bien alejados entre sí ( $\sim 4$  m) a través de un partidor de haz (BS3). El procedimiento habitual consiste en centrar primero las aperturas en el camino de uno de los dos láseres (preferiblemente el de  $\text{Ar}^+$ ), y ajustar después los espejos en el camino del otro láser (M2 y M3 para el láser de colorante) para que pase centrado en los diafragmas. Una vez que se ha verificado o corregido el alineamiento, en el experimento de absorción infrarroja el espejo M9 se abate, dejando pasar a los dos haces visibles colineales hacia el cristal. En el experimento de espectroscopía Raman estimulada, sin embargo, el espejo M9 debe permanecer izado para que

envíe los haces visibles colineales a BS3, y sean las fracciones transmitidas de éstos las que se dirijan, a través del espejo M10 hacia la HCPCF.

Respecto a las polarizaciones de los láseres, hay que hacer notar que sus orientaciones son distintas en ambos experimentos. En la Espectroscopía Raman Estimulada de gases en una HCPCF las polarizaciones de ambos haces deben ser paralelas, de un lado porque, aunque la fibra óptica no está diseñada para conservar la polarización, su birrefringencia residual establece claramente un plano preferido de transmisión con pérdidas mucho mayores cuando las polarizaciones son perpendiculares a él y, de otro, porque al ser paralelas se pueden observar tanto las componentes isotrópicas como las anisotrópicas del tensor de la polarizabilidad Raman, lo cual conduce a señales mayores. Por el contrario, para la generación de radiación infrarroja por diferencia de frecuencias entre los láseres visibles en un cristal de  $\text{LiNbO}_3$  las polarizaciones deben ser ortogonales para el ajuste de fase “no crítico” por birrefringencia colineal, eliminando así la doble refracción y permitiendo una mayor focalización de los haces. Se profundizará más en cada caso en los apartados 2.2 y 2.3, respectivamente.

Hay que señalar también que en los dos experimentos se hace uso de la modulación en amplitud de uno de los dos láseres para mejorar la sensibilidad. Ésta se realiza mediante el conjunto de un modulador electroóptico y un partidor de haz de polarización (cubo BSP) interpuesto en el camino del láser en cuestión. El modulador electroóptico (en adelante MEO por sus siglas), basado en el efecto Pockels [Poc93], se comporta como una lámina de semionda girando el plano de la polarización  $90^\circ$  respecto del inicial y es colocado en distintos puntos en ambos experimentos.

Teniendo en cuenta estos dos aspectos, para el experimento de Espectroscopía Raman se ha introducido en el camino del láser de  $\text{Ar}^+$  antes de la lente L3 una lámina de semionda para 514 nm,  $\lambda/2$ , que rota su plano de polarización de vertical a horizontal. El MEO, por su parte, se ha situado en el camino del láser de colorante detrás del partidor de haz BS2 y el cubo BSP se ha colocado de forma que transmite la fracción del haz de colorante con polarización horizontal (la fracción que se refleja, con polarización vertical, se bloquea por seguridad). Por el contrario, en el experimento de absorción infrarroja el haz del láser de  $\text{Ar}^+$ , con polarización inicial vertical, tras atravesar el MEO ahora colocado detrás del espejo M8, tiene polarización horizontal y esta fracción es la que transmite el cubo BSP. La lámina de semionda, cuya posición es común a ambos montajes, gira su

polarización de nuevo haciendo que el haz de  $\text{Ar}^+$  llegue al espejo dicróico con polarización vertical y, por tanto, ortogonal a la del haz del láser de colorante.

## 2.2 ESPECTROSCOPÍA RAMAN ESTIMULADA EN HCPCF

Se ha utilizado una HCPCF para demostrar que se puede hacer Espectroscopía Raman Estimulada de alta resolución y sensibilidad con láseres continuos, sin necesidad de recurrir a sistemas pulsados, aún más complejos (y caros).

Para la claridad de la exposición que sigue, baste recordar que en este tipo de espectroscopía dos láseres de distinta frecuencia se enfocan sobre la muestra objeto de estudio de forma que, cuando la diferencia de frecuencia entre ambos coincide con la de una transición Raman permitida de dicha muestra, el láser de mayor frecuencia sufre una pérdida en intensidad, mientras que el de menor frecuencia experimenta una ganancia. La molécula se excita entonces al nivel de energía superior de la transición, cerrándose el balance de energía. Habitualmente se utilizan un láser de prueba y otro de bombeo y uno de ellos es sintonizable en frecuencia. Dependiendo de si el láser de prueba es el de más baja o alta frecuencia, la técnica se conoce como Espectroscopía Raman Estimulada de Ganancia o de Pérdidas.

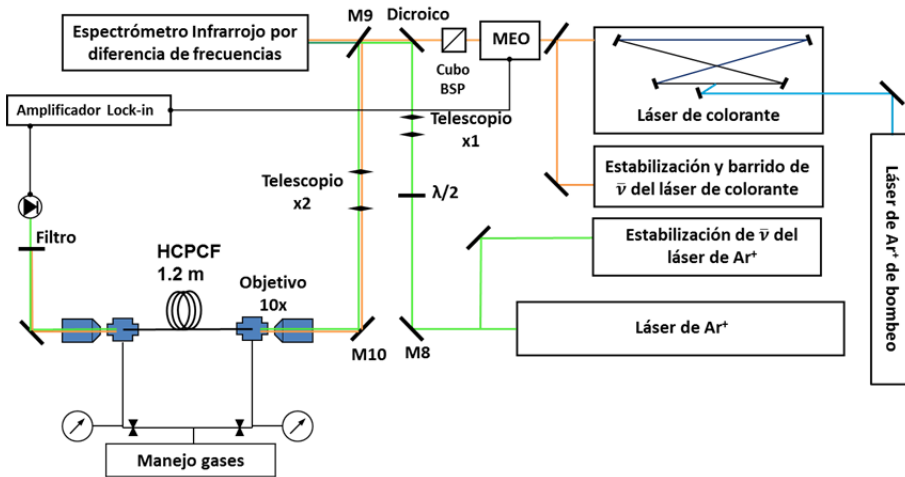
En esta Tesis se ha empleado como láser de prueba un láser de  $\text{Ar}^+$  monomodo y estabilizado en frecuencia, y como láser de bombeo un láser sintonizable de colorante trabajando con Rodamina 110, con cavidad en anillo, monomodo y estabilizado también en frecuencia, ambos sistemas descritos anteriormente. En este apartado se proporcionan los detalles experimentales comunes a todos los espectros Raman registrados, mientras que las condiciones concretas de cada estudio se facilitan junto con los resultados en el capítulo 3.

### 2.2.1 Sistema experimental

En la Figura 2.11 se muestra un esquema del sistema experimental utilizado en este estudio en el que se han simplificado los detalles de la parte común a ambos experimentos espectroscópicos para mayor claridad. Como

se puede observar en ella, el haz del láser de prueba ( $\text{Ar}^+$ ) atraviesa una lámina de semionda para 514 nm,  $\lambda/2$ , que rota su plano de polarización de vertical a horizontal. De ahí se dirige al espejo dicróico, donde se mezcla con el haz del láser de bombeo (colorante), con polarización paralela a la de éste.

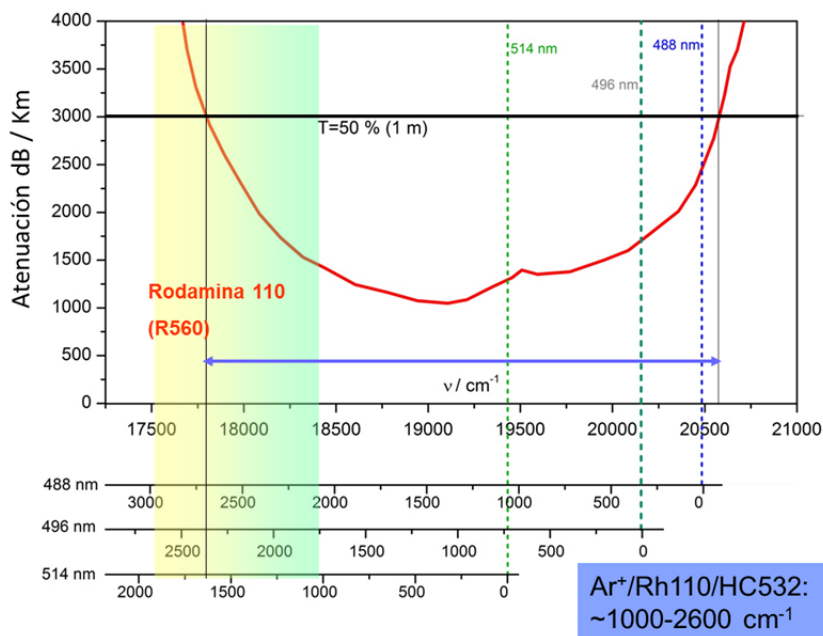
El hecho de que ambas polarizaciones sean paralelas no es casual. En primer lugar y, a pesar de que el diseño de esta fibra no se ha hecho para conservar la polarización y que los modos de polarización vertical y horizontal tienen en principio la misma velocidad de fase nominal, cualquier fibra óptica de este tipo muestra siempre una birrefringencia residual incluso en diseños con simetría circular, como resultado de tensiones mecánicas o flexiones en la fibra [RPP15]. En este caso concreto, se ha observado que esa birrefringencia por pequeña que sea establece claramente un plano preferido de transmisión con pérdidas mucho mayores cuando las polarizaciones son perpendiculares a él. Por otra parte, si las polarizaciones de los haces visibles son paralelas se observan tanto las componentes isotrópicas como las anisotrópicas del tensor de la polarizabilidad Raman, lo cual conduce a señales mayores [Esh82].



**Figura 2.11:** Esquema del sistema experimental para SRS con una HCPCF (adaptada de [Dom13<sup>b</sup>])

Para mejorar la sensibilidad se utiliza la detección sensible a la fase, para lo cual el láser de colorante se modula en amplitud mediante el modulador electroóptico, situado detrás del partidor de haz BS2 (ver Figura 2.10), y el cubo BSP, colocado de forma que transmite la fracción del haz de colorante con polarización horizontal. La frecuencia de modulación del MEO proporcionada por su controlador (JR39) es la referencia del amplificador lock-in utilizado en la detección de la señal del haz de prueba.

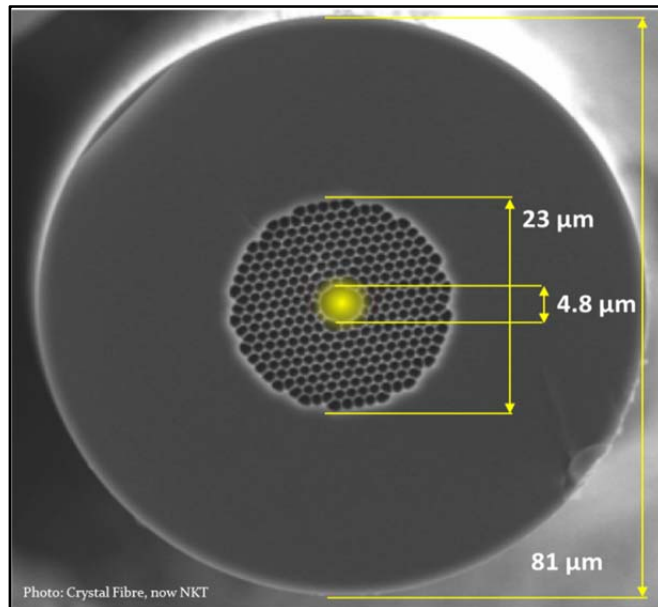
Una vez que ambos haces se han mezclado y viajan con polarizaciones paralelas, son guiados por los espejos M9 y M10 hacia la fibra HCPCF que se ha utilizado en este trabajo (NKT Photonics, HC-532-02, [NKT15]), cuya banda de transmisión está centrada en 480-560 nm. En la Figura 2.12 se muestra la curva de transmisión de la fibra (en rojo), la ventana de transmisión para 1 m de fibra aceptando unas pérdidas en torno al 50% (en azul) y se indica que, utilizando esta fibra con las distintas líneas del láser de  $\text{Ar}^+$  (514, 496 y 488 nm) y la Rodamina 110 como colorante, se puede acceder fácilmente a frecuencias Raman entre 1000 y 2600  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 2.12:** Curva de transmisión de la HCPCF-532 (en rojo). En azul se indica la ventana de transmisión para 1 m de esta fibra (ver texto).

La fibra mide  $\sim 1$  m de largo, el diámetro al que la potencia en el modo fundamental de la fibra cae a  $1/e^2$  es  $d_{\text{mf}} = 4 \pm 1 \mu\text{m}$  y su apertura numérica (NA, seno del semiángulo de aceptación,  $\sim 11.5^\circ$ ) de  $\sim 0.2$ . Su estructura, mostrada en la Figura 2.13, consta de un núcleo de diámetro  $4.8 \pm 0.5 \mu\text{m}$  rodeado de un revestimiento (“cladding”) de  $81 \pm 0.5 \mu\text{m}$  de diámetro, del que la región microestructurada de canales de sílice sólo ocupa  $\sim 23 \mu\text{m}$ . Aunque en esta figura no se muestra, la fibra está recubierta por una capa de acrilato de  $241 \pm 20 \mu\text{m}$  de diámetro.

La eficiencia de acoplamiento en la fibra depende de que los haces adopten el tamaño y divergencia adecuados para poder inyectarse en ella. La mejor eficiencia se ha conseguido mediante la combinación de un telescopio tipo Kepler con una magnificación de x2 formado por dos lentes positivas de 100 y 200 mm de focal, respectivamente, separadas entre sí una distancia igual a la suma de sus distancias focales, que expande los haces hasta duplicar sus diámetros, y un objetivo de microscopio plano acromático x10 (Olympus RMS10) de apertura numérica 0.25 y 10.33 mm de distancia de trabajo.



**Figura 2.13:** Imagen de la fibra HC-532-02 (adaptada de [NKT15]).

Se ha comprobado que resulta muy útil introducir en el camino del láser de  $\text{Ar}^+$  un telescopio con una magnificación  $\sim 1$  formado por la combinación de dos lentes positivas de 75 mm de focal. Esto es debido a que la divergencia y el diámetro de ambos láseres es similar pero no exactamente el mismo, pese a que el solapamiento espacial se realiza muy cuidadosamente con la ayuda de dos diafragmas interpuestos entre el espejo M10 y el objetivo de microscopio.

El procedimiento habitual de acoplamiento de los haces en la fibra en estos experimentos ha consistido en optimizar en primer lugar la inyección del láser de colorante para, tras un ligero ajuste de una de esas lentes, alcanzar la eficiencia de acoplamiento del láser de  $\text{Ar}^+$ .

A la salida de la fibra se sitúa una lente de 15 mm de focal que colima los haces antes de enviarlos al detector y, en su camino, se insertan un diafragma y un filtro de paso alto (Semrock, LL01-514-12.5) diseñado con una transmisión para 514.5 nm  $> 90\%$  y una densidad óptica  $\text{DO} > 6$  para la frecuencia del láser de bombeo.

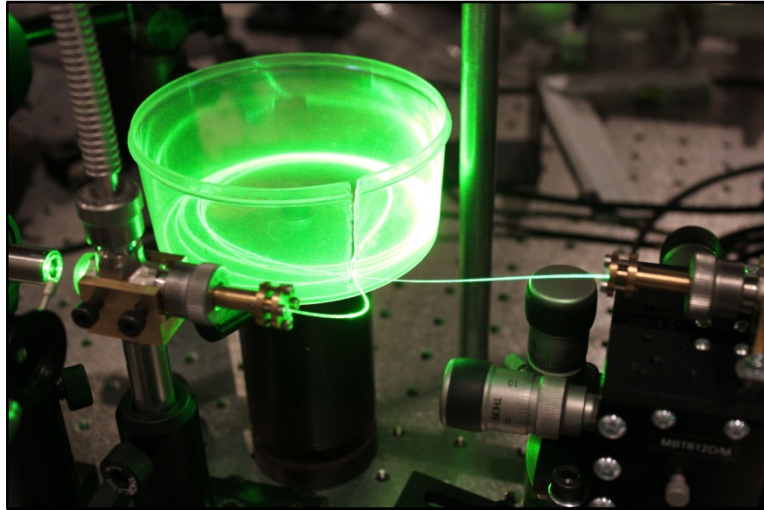
### 2.2.2 Inyección de los haces en la fibra

En la Figura 2.14 se muestra una imagen del montaje diseñado para la inyección de los haces en la fibra. Para acoplar la luz y la muestra gaseosa en la fibra, se han construido dos pequeños cabezales provistos de ventanas ópticas y conectores de vacío basados en racores en “T” Ultra-Torr. Uno de los extremos rectos se ha pulido y sobre esa superficie plana se ha pegado con cera halocarbonada una ventana de  $\text{SiO}_2$ . En el lado opuesto, un adaptador de latón sostiene una férula estándar de ensamblado de fibras ópticas (FC Zirconia) de 80 mm de diámetro interno, de forma que la fibra sobresale unos 2 mm de la punta de la férula. Se sella el espacio entre el recubrimiento de la fibra y la parte de acero de la férula con cera Apiezon que, a su vez, cumple la función de sostener la fibra en su sitio. Por último, el adaptador de latón se inserta a través del accesorio de vacío de tal forma que la punta de la fibra está separada unos 2 mm de la cara interna de la ventana. El tercer extremo del racor en “T”, perpendicular a los otros dos, se conecta a la línea de gases con tubo flexible de acero. Este montaje, bastante ligero y flexible, se afianza sobre una plataforma XYZ de precisión (Thorlabs MBT612D/M) que permite el movimiento controlado del extremo de la fibra respecto de los focos de los láseres. La inyección de los haces en la fibra es muy delicada e implica un perfecto solapamiento de éstos primero, y un posterior ajuste muy fino XYZ del cabezal delantero de la fibra.

El extremo posterior de la fibra va inserto en el segundo cabezal, apoyado también en una plataforma XYZ. El alineamiento del extremo de salida es mucho menos crítico, pues basta con asegurar que el haz de prueba llegue al área sensible del fotodiodo con el tamaño adecuado.

En estos experimentos se han utilizado potencias típicas de 4 mW para el láser de prueba y 40 mW para el de bombeo, ambas medidas antes del objetivo de microscopio. Para el haz de bombeo la potencia transmitida medida después de la fibra y de la lente colimadora fue de 15-20 mW, lo que se traduce en algo menos del 50%. Este valor es inferior al que indican las especificaciones para las pérdidas en la transmisión de fibra.





**Figura 2.14:** Imagen del montaje diseñado para la inyección de los haces en la fibra.

La distribución de intensidad a la salida de esta fibra muestra un patrón de modos con un “spot” central brillante al que corresponde el  $\sim 90\%$  de la potencia transmitida, rodeado por lóbulos laterales cuya intensidad relativa depende significativamente del alineamiento del acoplamiento. Esta compleja estructura de modos unida a la baja transmisión total indica que se están excitando más modos de la fibra además del fundamental, y que se debe mejorar la etapa de inyección de la luz.

### 2.2.3 Llenado y vaciado de gases de la fibra

El vaciado y llenado de gases de la HCPCF no es cuestión baladí, pues las dimensiones de su canal central, 1.2 m de largo y  $4.8 \mu\text{m}$  de ancho, la convierten en un capilar muy estrecho en el que alcanzar presiones uniformes o un buen vacío pueden llevar un tiempo excesivo y convertirse en una limitación seria del experimento.

Existen algunos estudios previos sobre la dinámica del transporte de gases en fibras de cristal fotónico [Dic10, Hen08]. En esos trabajos se simplifican las ecuaciones de transporte para llegar a expresiones sencillas en los límites de flujo molecular o flujo viscoso. No obstante, las

condiciones de trabajo aquí empleadas (presiones de trabajo en alta resolución típicamente <10 mbar y el diámetro del núcleo de la fibra empleada) cubren también las situaciones intermedias, además de que el régimen de flujo varía en el proceso de llenado y vaciado de la fibra, lo que dificulta el uso de la misma expresión para cualquier distancia y tiempo. Por ello se ha considerado más conveniente recurrir a una integración numérica de la ecuación de Knudsen mediante un breve programa en MATLAB.

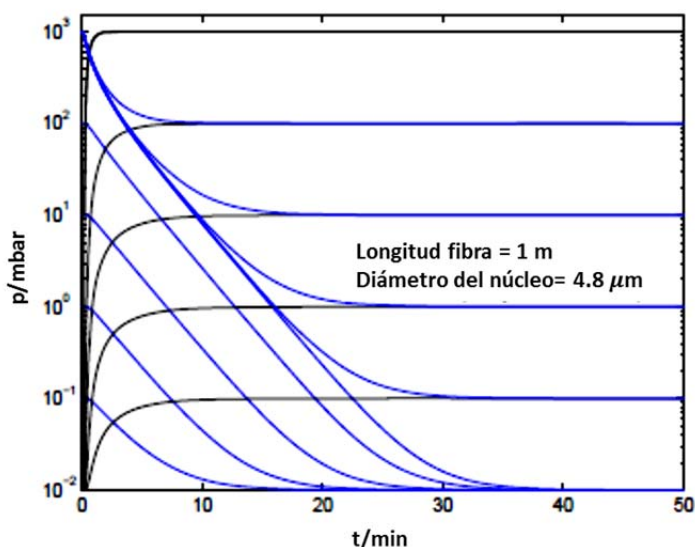
La ecuación de Knudsen utilizada se ha tomado de [Cre62]:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \left( \frac{d^2 p}{32 \eta} + \frac{d \bar{v}}{3} \frac{1 + \sqrt{8/\pi} dp/(\eta \bar{v})}{1 + 1.23 \sqrt{8/\pi} dp/(\eta \bar{v})} \right) \frac{\partial p}{\partial x} \right]$$

2.2

donde  $p$  es la presión instantánea a tiempo  $t$  y distancia  $x$  a lo largo de la fibra,  $d$  es el diámetro del núcleo de ésta,  $\bar{v}$  la velocidad media de las moléculas del gas a la temperatura del experimento y  $\eta$  la viscosidad.

En la Figura 2.15 se muestra la evolución de la presión de CO<sub>2</sub> en el punto medio de la fibra para los procesos de llenado y vaciado de ésta, a distintas presiones iniciales y finales. Se ha elegido como referencia la presión en el punto medio porque es el último punto en alcanzar el equilibrio cuando ambos extremos de la fibra están a la misma presión. Como resumen de estos cálculos, y desde un punto de vista práctico para el registro de espectros, se puede concluir que el tiempo en el que se espera tener el núcleo de la fibra “completamente” evacuado (presión < 10<sup>-2</sup> mbar en cualquier punto del núcleo) es de aproximadamente 40 min, y el tiempo en el que se espera alcanzar una presión estable de trabajo de unos 20 min. Para los microcanales del “cladding” el proceso de vaciado y llenado será mucho más lento lo cual, en principio, no reviste mayor importancia, pues la mayor parte de la luz está confinada en el canal central.



**Figura 2.15:** Cálculo de la evolución de la presión en la mitad de la fibra durante el llenado de la misma (en negro) y durante su vaciado (en azul) para distintas presiones.

#### 2.2.4 Detección en fase del haz de prueba

La luz que sale de la fibra es guiada hasta un filtro de paso alto (Semrock, LL01-514-12.5) diseñado con una transmisión para 514.5 nm > 90% y una densidad óptica  $DO > 6$  para la frecuencia del láser de bombeo. Tras el filtro, el haz del láser de prueba se lleva a un fotodiodo acoplado a un amplificador de doble fase (Stanford Research Systems SR830). Éste tiene como referencia la frecuencia a la que está modulado el MEO y es capaz de discriminar los cambios en la potencia del láser de prueba que están en fase con la modulación de la amplitud del láser de bombeo, de forma que el espectro Raman de la muestra se va registrando conforme se barre el láser de colorante. La frecuencia del espectro Raman se calcula directamente como la diferencia entre la frecuencia del láser de  $\text{Ar}^+$  (anclado a la componente hiperfina  $a_3$  de la transición P(13) 43-0 del  $^{127}\text{I}_2$  cuya frecuencia se conoce con una precisión de  $\sim 0.1$  MHz) y la del láser de colorante, que proporciona el ondámetro descrito más arriba cada 1 ms.

## 2.3 ESPECTROSCOPÍA IR DE IONES MOLECULARES

El estudio espectroscópico de iones moleculares se ha realizado combinando la técnica de absorción infrarroja generada mediante mezcla de frecuencias ópticas y la generación de plasmas en una descarga en cátodo hueco.

El espectrómetro de absorción infrarroja que se ha utilizado [Dom90] fue construido según el diseño de Pine [Pin74]. La técnica en la que se basa ya ha sido descrita en el capítulo 1. Baste recordar que consiste en generar radiación infrarroja a la frecuencia diferencia de la de dos radiaciones electromagnéticas visibles, por efecto óptico no lineal, a partir de la polarización eléctrica inducida en un cristal birrefringente de  $\text{LiNbO}_3$ . Esas radiaciones visibles, en el caso de esta Tesis, corresponden a las emitidas por un láser de  $\text{Ar}^+$  (la de mayor frecuencia) y uno de colorante con cavidad en anillo y bombeado por otro de  $\text{Ar}^+$  (la de menor frecuencia), operando ambos en modo continuo. Para alcanzar la alta resolución instrumental deseada, ambos láseres funcionan en modo único longitudinal y transversal y disponen de sendos sistemas de estabilización activa de la frecuencia que evitan las fluctuaciones de largo y corto término en torno a la frecuencia deseada.

En el apartado 2.1 se han descrito los dos láseres visibles junto con sus respectivos sistemas de estabilización de la frecuencia y detallado el conjunto de ópticas necesario para conducir sus haces hasta el espejo dicróico donde se mezclan. En este apartado se procede a la exposición de la parte del sistema experimental implicada en los procesos de generación de la radiación infrarroja y de producción de los iones moleculares de interés. Para una mayor claridad, las condiciones experimentales concretas de cada estudio se proporcionan junto a los resultados en los capítulos 4 y 5.

### 2.3.1 Enfoque y re-colimación de los haces visibles

El desarrollo de la parte común de ambos experimentos espectroscópicos concluye con el mezclado de ambos láseres visibles en el espejo dicróico. En la Figura 2.16 se muestra un esquema (no a escala) del espectrómetro láser infrarrojo por diferencia de frecuencias en el que la parte común descrita más arriba se ha simplificado por claridad. Tal como se ha mencionado ya, las lentes L2 y L3 tienen la función de adaptar el

tamaño de los haces visibles y colimarlos para su posterior enfoque sobre el cristal. Se ha aludido también a la necesidad de que los haces visibles sean colineales a la salida del espejo dicróico.

Como se ha indicado anteriormente, es necesario que las polarizaciones de los haces visibles sean ortogonales para que se pueda satisfacer la condición de ajuste de fase ( $k_3 = k_1 - k_2$ ). Se ha creído conveniente que el haz infrarrojo salga con polarización horizontal para que en el partidor de haz (BS4), que lo separa y dirige hacia los detectores de referencia y señal, se transmita la mayor parte y se conduzca a la célula donde hay muchas pérdidas de por sí. Eso significa que el cristal de  $\text{LiNbO}_3$  se ha dispuesto con el eje óptico  $c$  vertical y el láser de  $\text{Ar}^+$  para propagarse como rayo extraordinario ( $e$ ) debe tener polarización vertical a su vez, mientras que el de colorante para propagarse como rayo ordinario ( $o$ ) debe tener polarización horizontal. Para ello, y aprovechando la modulación en amplitud del láser de  $\text{Ar}^+$  para mejorar la sensibilidad de la detección, se ha girado la polarización inicial vertical de éste mediante el MEO en primer lugar, y vuelto a girar gracias a la lámina de semionda (ver figura 2.16). De esta manera el haz del láser de  $\text{Ar}^+$  llega al espejo dicróico con polarización vertical y, por tanto, ortogonal a la del haz del láser de colorante (horizontal).

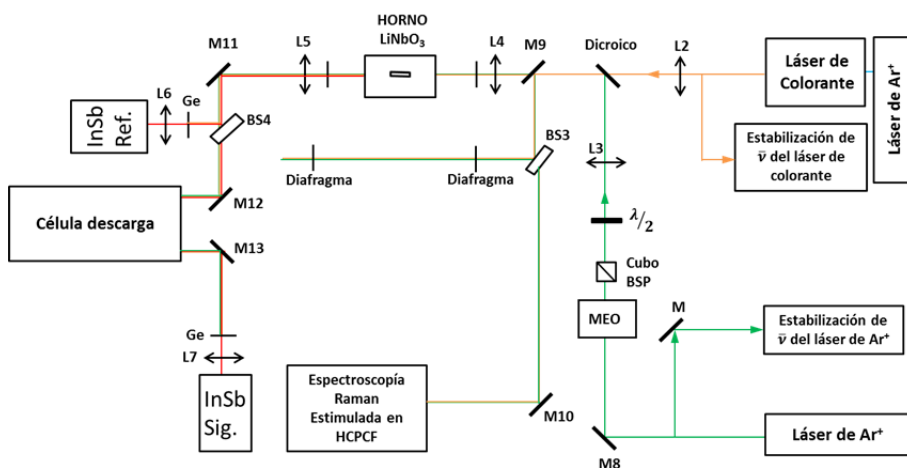
Dado que la potencia del haz infrarrojo generado depende inversamente del área de la sección transversal de los haces resulta conveniente enfocarlos sobre el cristal de  $\text{LiNbO}_3$ . Para ello se usa la lente L4, de focal 300 mm, un doblete acromático positivo (Melles-Griot) que se emplea para evitar que a causa de la aberración cromática se forme el foco de los haces en distintos puntos del cristal y que la posición del foco varíe de forma apreciable al cambiar de zona de frecuencia del láser de colorante.

Para calcular la posición de la lente L4 respecto al cristal, es necesario tener en cuenta que el cambio del índice de refracción en la cara de entrada aleja la posición del foco, aunque no cambia su tamaño (ver en 1.3.2) [Yar89]. Mediante el programa Gaussian Beam [Gau08] y medidas realizadas con un “chopper” a 102 Hz, se ha estimado que el radio del foco es de  $130\ \mu\text{m}$  para el  $\text{Ar}^+$  y  $150\ \mu\text{m}$  para el haz del láser de colorante. El foco debe estar en el centro del cristal, por lo que su cara anterior se sitúa a 274 mm de la lente L4.

Teniendo en cuenta que  $\frac{1}{w_{IR}^2} = \frac{1}{w_{Ar}^2} + \frac{1}{w_{ring}^2}$  [Boy66], el radio del haz IR en el foco debe ser entonces  $98\ \mu\text{m}$ , y un cálculo análogo al anterior,

muestra que la lente L5 de  $\text{CaF}_2$ , de focal 150 mm a  $3\text{ }\mu\text{m}$ , debe colocarse a 141 mm de la cara de salida del cristal, y que el radio del haz infrarrojo colimado resultante es de 4 mm.

A la entrada del horno se ha colocado un diafragma para reducir las reflexiones espurias. Tanto el infrarrojo que se genera como los haces visibles son casi colineales. El pequeño ángulo de  $\sim 1^\circ$  que forma el plano de la cara de salida del cristal de  $\text{LiNbO}_3$  con la dirección de propagación origina una separación de los haces por refracción que, en principio, no permite emplear las trayectorias de los haces visibles para alinear el IR. Sin embargo, sí que puede hacerse una estimación bastante buena de la trayectoria de éste y colocar los detectores y las ópticas en posiciones que se optimizan después empleando la señal infrarroja. Justo a la salida del horno se ha dispuesto otro diafragma con el que controlar espacialmente el haz infrarrojo.



**Figura 2.16:** Esquema del espectrómetro láser IR por diferencia de frecuencias.

### 2.3.2 Cristal de $\text{LiNbO}_3$

Para que el ajuste de fase sea con propagación colineal y así la longitud de interacción de la onda de polarización y la que ésta induce sea máxima, es necesario que el medio no lineal sea birrefringente [Dem08<sup>a</sup>]. En este caso concreto, además, la birrefringencia debe ser negativa para que el índice de refracción del láser de  $\text{Ar}^+$  sea inferior al de colorante ( $n^e < n^o$ ). La elección del  $\text{LiNbO}_3$  como medio no lineal se debe, de un lado, a su idoneidad para la generación de radiación infrarroja a partir de la combinación de un láser de  $\text{Ar}^+$  y uno de colorante y, de otro, a su birrefringencia negativa.

El cristal (Union Carbide), una barra de dimensiones  $4 \times 4 \times 50 \text{ mm}^3$ , está cortado a lo largo del eje  $a$ , y las caras laterales son perpendiculares a los ejes  $b$  y  $c$  (eje óptico). La cara delantera tiene un recubrimiento antirreflectante de banda ancha (500-650 nm) para minimizar las pérdidas de potencia por reflexión de los láseres visibles. La cara posterior no es perpendicular al eje  $a$  sino que está cortada formando un ángulo de  $\sim 1^\circ$  con el eje largo del cristal con objeto de que las reflexiones en esa cara sigan un camino distinto al de los haces incidentes y así no se produzcan otros fenómenos de mezcla de frecuencias entre el IR generado y los láseres visibles reflejados, pues la eficiencia de la generación de infrarrojo disminuiría. Además, resulta muy conveniente para evitar franjas de interferencia por reflexiones múltiples entre caras paralelas al sintonizarse la frecuencia del IR.

El ajuste de fase en el cristal de  $\text{LiNbO}_3$  se realiza mediante el ajuste por temperatura de su birrefringencia y, sintonizando ésta, la condición de máximo ajuste de fase se satisfará para cada combinación de frecuencias al barrer la temperatura sincronamente con el barrido en frecuencia del láser de colorante. Por esta razón, el cristal se sitúa en el interior de un horno que permite el paso de los haces a través de él.

A partir de las ecuaciones de Hobden y Warner se puede calcular la tasa media de variación de la temperatura de ajuste con la frecuencia de la radiación IR como  $0.12^\circ\text{C}/\text{cm}^{-1}$ , y el ancho de banda para el ajuste  $0.08^\circ\text{C}$  para tres frecuencias dadas ó  $0.9 \text{ cm}^{-1}$  para una temperatura dada [Hob66]. Por esta razón, la estabilidad necesaria del cristal de  $\text{LiNbO}_3$  debe ser mejor que  $0.08^\circ\text{C}$ , esto es,  $0.04^\circ\text{C}$  de amplitud a cada lado de la temperatura óptima que se traducen en una variación del 50% de la potencia del infrarrojo generado. La temperatura debe ser uniforme en toda la longitud del cristal, es decir, que no haya gradientes de temperatura significativos,

pues esto implicaría que la condición de ajuste de fase sólo se cumpliría en una pequeña zona, limitando la longitud efectiva del cristal en la que se genera el infrarrojo y, por tanto, disminuyendo la eficiencia de conversión.

Durante el calentamiento, el cristal de  $\text{LiNbO}_3$  debe estar en una atmósfera enriquecida en oxígeno, pues a temperaturas moderadamente altas tienden a producirse deficiencias de átomos de oxígeno en el cristal, y éste a adquirir un color marrón (“browning effect”). Para revertir el sentido del equilibrio de este proceso, continuamente se está suministrando oxígeno de una bala a través de unos tubitos de vidrio que se insertan en la entrada y salida del horno.

La frecuencia mínima alcanzable del espectrómetro ( $2300 \text{ cm}^{-1}$ ) está limitada por la absorción fonónica del cristal de  $\text{LiNbO}_3$ . La máxima viene dada por la temperatura del ajuste de fase del cristal y ésta no debe ser inferior a  $180^\circ\text{C}$ , pues por debajo de ese valor se produce daño óptico al mismo [Ash66].

En este trabajo se ha utilizado un horno comercial (Chromatix modelo 400) cuya temperatura se ajusta entre  $50$  y  $450^\circ\text{C}$  mediante la combinación de un controlador electrónico (Chromatix modelo 300A) y una fuente de alimentación para el ajuste fino (Tektronix PW54205). La estabilidad de temperatura del horno es mejor que  $0.03^\circ\text{C}$ , su gradiente de temperatura inferior a  $0.05^\circ\text{C}$ , y con él se pueden efectuar barridos en temperatura síncronos con el barrido en frecuencia con una tasa de  $0.12^\circ\text{C}/\text{cm}^{-1}$ . El ajuste síncrono de la temperatura del horno se realiza introduciendo una señal (voltaje) proporcional a la rampa de voltaje que controla el barrido del láser de colorante mediante el generador de rampas JR15 mencionado en el punto 2.1.2.

A la salida del horno se obtiene una radiación infrarroja cuya frecuencia es estrictamente la diferencia entre las dos frecuencias visibles que inciden sobre el cristal. La radiación infrarroja generada tiene una pureza espectral de  $\sim 1:10^8$  ( $3 \text{ MHz}$ ) en la zona entre  $2.2$  y  $4.2 \mu\text{m}$  ( $4500$ - $2300 \text{ cm}^{-1}$ ) y está colimada. La anchura de línea de la radiación generada es la anchura combinada de la de los haces visibles,  $\sim 3 \text{ MHz}$  ( $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). Su potencia depende linealmente del producto de las potencias de las radiaciones incidentes así como del cuadrado de la frecuencia generada, lo que hace que el proceso sea progresivamente menos eficiente a menores frecuencias. El proceso de mezclado de frecuencias tiene una baja eficiencia ( $W_{\text{IR}}/(W_{\text{Ar}} \cdot W_{\text{Colorante}}) \approx 10^{-6} \text{ W}^{-1}$ ), lo que se traduce en una potencia infrarroja  $\sim 1$ - $5 \mu\text{W}$  para valores típicos de potencia de  $800 \text{ mW}$  del láser de



$\text{Ar}^+$  y 100-300 mW del láser de colorante. No obstante, esta potencia es  $10^5$ - $10^6$  veces superior a la potencia equivalente de ruido de los detectores infrarrojos de InSb a 77 K, por lo que resulta adecuada en medidas de transmisión directa.

La elevada precisión y exactitud en la escala de frecuencias del espectro infrarrojo la proporciona el sistema de medida de la frecuencia descrito en el subapartado 2.1.4 ya que, el barrido controlado de la frecuencia del láser de colorante determina el barrido en frecuencia de la radiación infrarroja. La coherencia interna de la escala de frecuencias infrarrojas entonces está limitada por la del ondámetro. Se han realizado múltiples medidas de líneas de  $\text{N}_2\text{O}$  en la región  $3300$ - $3400\text{ cm}^{-1}$  y, de su comparación con los valores de la base de datos HITRAN (siglas de su nombre en inglés “High Resolution Transmission”) de 2008 [Rot09, Tot04], se ha verificado una reproducibilidad y coherencia interna de la escala de frecuencias infrarroja mejor que  $1.2 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$  (4 MHz) rms, y un “offset” sistemático de  $6 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$  (18 MHz), valor que encaja en la incertidumbre combinada del ondámetro y los valores límite de incertidumbre para las frecuencias de esas líneas citados en HITRAN  $((1-10) \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ , ó 3-30 MHz).

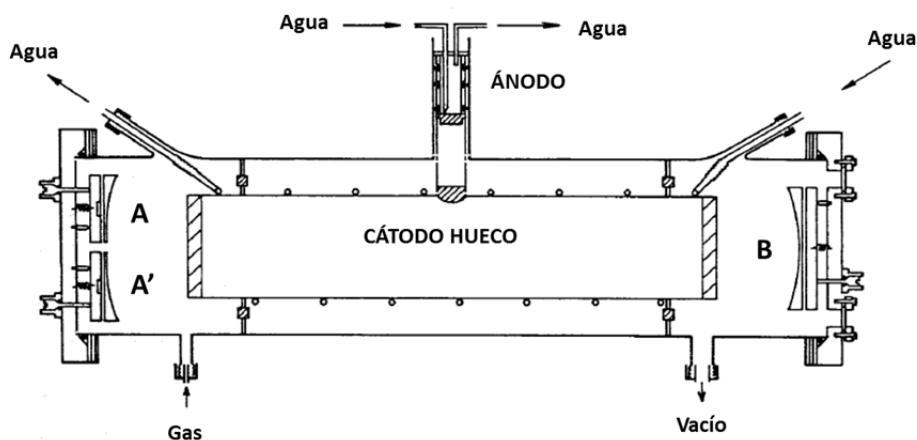
### 2.3.3 Célula de descarga en cátodo hueco

La célula de descarga en cátodo hueco que se ha empleado en esta Tesis fue construida y utilizada inicialmente en el Departamento para el estudio espectroscópico de radicales [San95]. Su diseño se basa en el de Foster y McKellar [Fos84<sup>b</sup>] y su sistema óptico multipaso está montado en configuración de White [Whi42]. En la Figura 2.17 se muestra un esquema de la misma.

Está compuesta por un tubo de vidrio pyrex de 1 m de longitud y 9 cm de diámetro en cuyo interior se dispone un cátodo cilíndrico de cobre de 70 cm de longitud y 5 cm de diámetro, cuya posición se mantiene fija en el tubo de vidrio mediante dos aros de teflón. El cátodo está refrigerado con agua de un depósito a temperatura ambiente mediante un tubo helicoidal soldado alrededor de su superficie externa. El ánodo, un cilindro de acero inoxidable de 5 cm de largo y 1.55 cm de diámetro en la superficie expuesta a la descarga, también se refrigera internamente con agua de dicho depósito. Este electrodo se coloca en un brazo lateral de la célula justo frente a un agujero de 1.5 cm de diámetro practicado en el punto medio del

cátodo, a través del cual se produce la descarga entre ambos electrodos. Para evitar que ésta se extienda por la superficie exterior del cátodo, el ánodo se apoya sobre un tubo de vidrio que penetra unos mm en el cátodo. Tres juntas de vitón en el cuerpo del ánodo garantizan el sellado del sistema a vacío. Además, para confinar el volumen de la descarga, se rodean con teflón tanto los extremos del cátodo como los del tubo de refrigeración.

A medida que se van realizando sucesivas descargas se van acumulando depósitos sólidos en las superficies de los electrodos que dificultan el encendido de la descarga y la vuelven inestable. Así, la limpieza de cátodo y ánodo tras cierto número de experimentos se vuelve imprescindible para el correcto funcionamiento de la célula y, si bien limpiar el cátodo es fácil y más o menos rápido, el ánodo en cambio requiere además del pulido de su superficie externa. En consecuencia, para evitar el continuo pulido de la superficie del ánodo y ahorrar tiempo se coloca un “ánodo de sacrificio”, que no es más que una lámina circular de acero inoxidable de 0.1 mm de espesor y mismo diámetro que la superficie externa del ánodo, que se coloca sobre el ánodo protegiéndolo y que se retira una vez que se haya acumulado mucho depósito en él.



**Figura 2.17:** Célula de descarga en cátodo hueco (adaptada de [San95]).

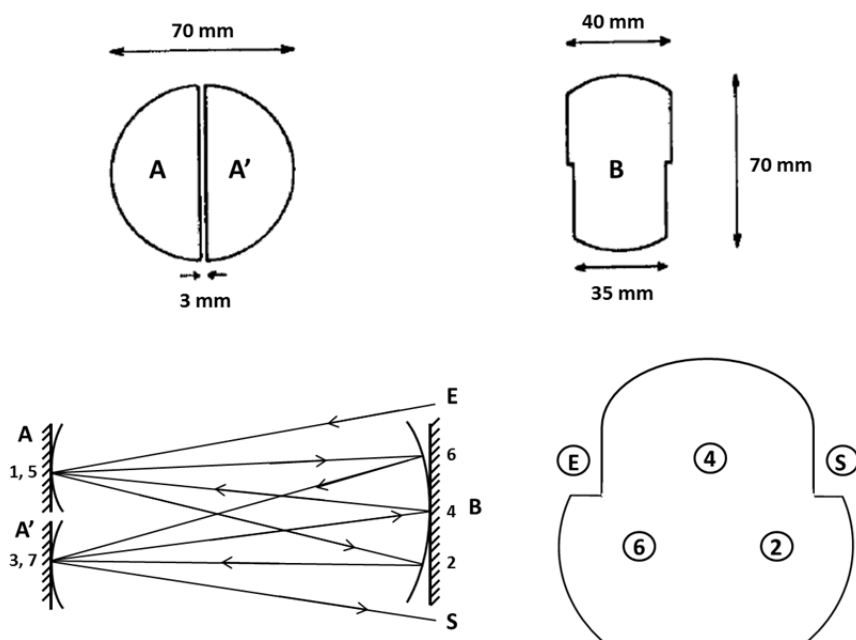
Como se ha dicho al comienzo de esta descripción, la célula tiene un sistema óptico multipaso montado en configuración de White. Consta de tres espejos cóncavos esféricos de aluminio con el mismo radio de curvatura,  $R$  (en este caso nominalmente 1 m), cuya forma y dimensiones se

muestran en la parte superior de la Figura 2.18. En la parte inferior de dicha figura se muestran su situación en el interior de la cámara y la configuración del sistema, así como el camino que sigue la luz dentro de la célula para el caso de tres reflexiones sobre el espejo B. Como puede observarse, los espejos A y A' ("Objective Mirrors") se disponen muy próximos entre sí en un extremo de la célula y el espejo B ("Field Mirror") se sitúa en el extremo opuesto. La posición angular entre los espejos A y A' y el espejo B se ajusta mediante tornillos micrométricos en el exterior de la célula de manera que los centros de curvatura de A y A' están sobre la superficie de B, y el centro de curvatura de éste se encuentra en el punto medio de separación entre los primeros. Esta distribución establece un sistema de focos conjugados sobre la superficie de los espejos por el cual toda la luz que parte de los puntos 1,5 en el espejo A, llega al espejo B (posiciones 2 y 6 en la figura) y se refleja en el espejo A', al igual que toda la luz que parte del espejo A' (puntos 3,7) llega al espejo B (posición 4 en la figura) y se refleja en la posición inicial del espejo A, y así sucesivamente.

El ajuste de la separación entre los centros de curvatura de los espejos A y A' es el más importante de esta configuración, ya que ésta determina el número de veces que la luz atraviesa la célula y la uniformidad en la separación entre las imágenes formadas en el espejo B. Así, si A y A' están ajustados simétricamente sobre B y su centro de curvatura, entonces cada imagen en B está separada de las contiguas una distancia igual a la existente entre los centros de curvatura. El número de pasos que recorre la luz en el interior de la célula se obtiene fácilmente haciendo  $2N + 2$ , donde N es el número de reflexiones en el espejo B. Además, la longitud o camino óptico se calcula multiplicando este número de pasos por la longitud existente entre los espejos A, A' y B. Aunque el número de pasos y, por tanto, el camino óptico, que se puede conseguir es muy alto, es necesario establecer un equilibrio entre éste y las pérdidas de intensidad sufridas por el haz de luz en las sucesivas reflexiones. También hay que tener en cuenta que los espejos se ensucian por efecto de la descarga, así que van perdiendo reflectividad paulatinamente.

Los espejos van soportados en unas bridas de aluminio situadas en los extremos de la célula, que la sellan a vacío mediante juntas de vitón. El extremo correspondiente al espejo B incorpora dos ventanas de  $\text{CaF}_2$  para la entrada y salida del haz infrarrojo. Ambos extremos disponen de tornillos de ajuste con cierre hermético, en los que se encuentran los tornillos micrométricos para alinear y orientar los espejos desde el exterior.

El estudio del ion  $\text{NH}_3\text{D}^+$  (ver capítulo 4) se hizo con la célula y los espejos anteriormente descritos, si bien el espejo A' tuvo que volverse a recubrir con una fina capa de oro por una mala limpieza del mismo. Se consiguió una longitud efectiva de unos 9 m con 12 pasos (5 reflexiones) pero, el hecho de no poder conseguir un mayor número de pasos unido a la forma un tanto extraña de los reflejos en el espejo B llevó a comprobar que la focal de los espejos era en realidad de  $\sim 55$  cm ( $R \sim 1100$  mm) y, sin embargo, la distancia de separación entre ellos sólo de 956 cm. Por esta razón y, con el fin de aumentar el camino óptico y con él la sensibilidad, para el estudio del ion  $\text{ArH}^+$  (ver capítulo 5) se adquirieron unos espejos de N-BK7 con recubrimiento de oro y  $R = 1000$  mm (Thorlabs, CM750-500- $\varnothing 75\text{mm}$ ), que fueron cortados en el taller de óptica del Instituto CFMAC a imagen y semejanza de los antiguos. También se sustituyó el tubo de vidrio por otro de 1040 mm de longitud entre los espejos (Hermanos Álamo) cuyo diseño fue realizado en el grupo, de forma similar al de la anterior célula. Esto permitió incrementar la longitud efectiva hasta un valor de 32 m en total, lo que se traduce en  $\sim 22.4$  m en el interior del cátodo.



**Figura 2.18:** Sistema óptico multipaso: forma y dimensiones de los espejos [San95] (arriba), montaje en configuración de White [Whi42] (abajo a la izquierda), detalle de la disposición en dos filas de las 3 reflexiones en el espejo B así como de la entrada (E) y salida (S) del haz.

### 2.3.4 Sistema de bombeo y mezcla de gases

La célula se bombea hasta una presión residual de unos  $10^{-3}$  mbar mediante una bomba rotatoria. Se empleó una bomba Pfeiffer Vacuum ONF 16 PK con velocidad de bombeo de  $6\text{m}^3/\text{h}$  para los experimentos de  $\text{NH}_3\text{D}^+$  (capítulo 4), y para  $\text{ArH}^+$  (capítulo 5) una bomba Pfeiffer Vacuum D-35614 DUO 20 MC con velocidad de bombeo de  $24\text{m}^3/\text{h}$ . En la línea de bombeo se inserta una trampa de nitrógeno líquido para prevenir la contaminación de la célula y los espejos con el aceite de la bomba rotatoria, y para condensar sustancias que puedan resultar corrosivas para la bomba.

Los experimentos se han realizado en flujo continuo de gas. La presión a la entrada de gases en la célula se determina con un manómetro de tipo capacitivo (Capacitrón Leybold CM10 de 0 a 13 mbar), y a la salida con un manómetro por conductividad térmica (Pirani Leybold Vacuum Thermovac TTR91, de  $5 \times 10^{-4}$  a  $10^3$  mbar). La extracción de gases se realiza a través de una válvula de fuelle que permite controlar la velocidad de flujo de éstos.

En la Figura 2.19 se muestran dos imágenes del sistema de mezcla y regulación de gases utilizado. Se trata de una línea de vidrio con múltiples salidas, a cuatro de los cuales se han conectado mediante tubos flexibles sendos rotámetros (Aalborg PMR1) con flotador de vidrio y regulación fina mediante válvulas de aguja ( $0\text{--}19\text{ mL}/\text{min}$ , para aire en condiciones estándar de presión y temperatura), adecuados a los pequeños flujos de trabajo. Cada rama se conecta a la botella del gas en cuestión a través de un conector rápido macho/hembra Swagelok para tubos de 6 mm, y dispone de una llave de bola o corte a la línea de vidrio. A ésta se le hace vacío mediante una bomba rotatoria (Telstar 2G-6 con velocidad de bombeo  $6\text{m}^3/\text{h}$ ) y se intercala una trampa fría de nitrógeno líquido entre la línea y las bombas para prevenir la posible contaminación de ambas.

La línea de gases está conectada a la célula de vidrio mediante un tubo flexible y dispone de válvulas de corte en ambos extremos.

Para que la distribución de gases en el interior de la célula sea lo más homogénea posible se utiliza un tubo de vidrio de 8 mm de diámetro interior y 70 cm de largo con varios orificios equidistantes de aproximadamente 1mm de diámetro, cerrado por un extremo y con un estrechamiento de 6 mm de diámetro interno en el otro, por donde se conecta mediante un tubo de Tygon del mismo diámetro interno a la entrada de gases. Este tubo de vidrio hubo de ser reemplazado por rotura

en el transcurso de los experimentos por otro de acero inoxidable y características similares.



**Figura 2.19:** Imágenes de la línea de gases. Izquierda: detalle de los rotámetros, derecha: vista general del sistema.

### 2.3.5 Generación de la descarga

Las descargas eléctricas en cátodo hueco pueden establecerse tanto en corriente continua como en corriente alterna modulada en un amplio intervalo de frecuencias. Dado que en esta Tesis se utiliza la técnica de la doble modulación para mejorar la sensibilidad en la detección, únicamente se ha trabajado con corriente alterna. En el estudio de los iones moleculares  $\text{NH}_3\text{D}^+$  y  $\text{ArH}^+$  se ha elegido una frecuencia de modulación relativamente alta (del orden del kHz) para favorecer la detección de los iones, ya que sus ciclos de vida siguen la condición on-off de la descarga. En el caso del  $\text{NH}_3\text{D}^+$ , además, se ha elegido una alta frecuencia para minimizar las señales de absorción no deseadas asociadas a procesos mucho más lentos como el cambio de concentración de especies neutras causados por reacciones multipaso en las paredes del reactor [Car13].

El esquema que sigue el montaje experimental, mostrado en la Figura 2.20, es el siguiente: una señal de tipo onda cuadrada (pero con la polaridad invertida en ciclos alternos) producida por un generador de impulsos de retardo variable (Stanford DG535) se lleva a un amplificador de potencia (1200 W, 110 V) que trabaja en frecuencias de audio (ALTAIR MF-1200). La salida de éste, a su vez, se conecta a un transformador de ferrita elevador de voltaje (100 V-3 kV) que opera para frecuencias de hasta 15 kHz. La célula de descarga se comporta como un rectificador eléctrico debido a la asimetría en la geometría de los electrodos, dejando pasar corriente sólo en aquellos semiperíodos en los que el ánodo es positivo respecto al cátodo. Si se excitase la descarga directamente con una señal alterna, sólo circularía corriente por el secundario del transformador en un sentido, lo que provocaría la saturación del núcleo y un mal funcionamiento. Para evitarlo se emplea la señal de excitación en onda cuadrada con polaridad alterna, y se ha implementado un rectificador de onda completa o acondicionador de la descarga diseñado en el laboratorio (JR206), que invierte los períodos negativos. Así se consigue evitar la saturación del transformador, ya que por el secundario circula corriente en ambos sentidos y no se magnetiza el núcleo. La tensión a la salida del sistema transformador-rectificador se regula mediante la ganancia del amplificador, y se aplica al ánodo de la célula a través de dos resistencias de carga (“Ballast”) que suman en total  $940\ \Omega$ . Estas resistencias limitan la corriente máxima que puede pasar por el circuito y contribuyen a estabilizar la descarga. Mediante un voltímetro y un amperímetro se monitorizan la tensión y la corriente de la descarga.

Se ha construido una jaula de Faraday para la célula con malla metálica para reducir las interferencias producidas por el ruido eléctrico asociado a la descarga.

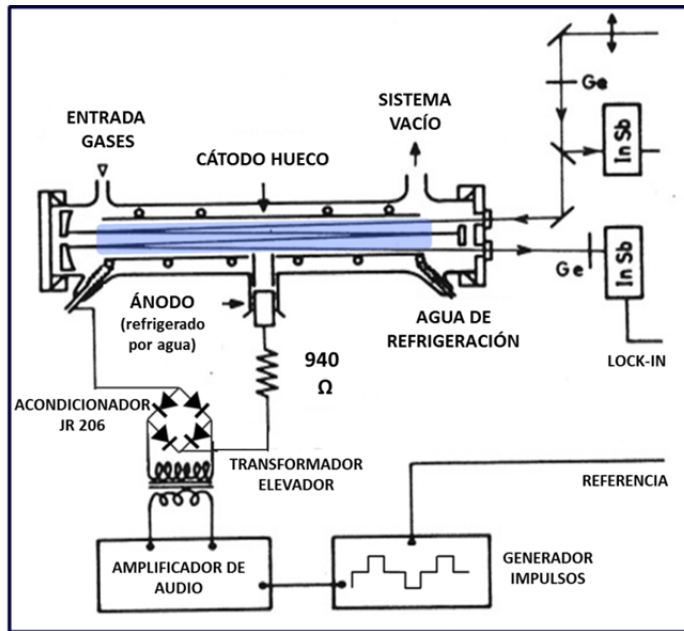


Figura 2.20: Montaje experimental para la modulación de la descarga.

### 2.3.6 Detección: Amplificadores lock-in, Doble modulación y Amplificador autobalanceado

#### *Detección en fase: amplificadores lock-in*

Como puede observarse en la Figura 2.16, el espejo M11 (Al protegido) dirige el haz infrarrojo hacia un partidor de haz, BS4 (película de Ge depositada sobre sustrato de  $\text{CaF}_2$ , Thorlabs BSW510), que lo divide en dos haces. El primero de ellos, el haz reflejado, atraviesa una lámina de Ge (que se usa por precaución cuando se está alineando la célula con uno de los haces visibles), y es enfocado por la lente L6 ( $\text{CaF}_2$ , 75 mm de focal) sobre el detector de referencia de InSb (Judson Infrared Inc. modelo J10D) a 77 K (refrigerado por  $\text{N}_2$  líquido) operado en modo fotovoltaico. Este detector tiene un área sensible de  $500 \mu\text{m}$  de diámetro, campo de visión de  $40^\circ$  y está montado sobre un soporte diseñado en el laboratorio que permite un ajuste fino de su posición vertical y sobre una plataforma microposicionadora x-y. Este haz contiene información acerca de la intensidad de la radiación



infrarroja generada con todas las fluctuaciones que sufre como consecuencia de las propias derivas del láser, de efectos etalón al variar la longitud de onda y de fluctuaciones de potencia (sobre todo del láser de colorante) o inestabilidad espacial en el proceso de mezcla.

El segundo haz se dirige a través del espejo M12 (Al protegido) a la célula multipaso donde se encuentran las especies que producen la absorción. La radiación a la salida de la célula se hace incidir sobre el detector de señal de InSb (de características idénticas al anterior) mediante el espejo M13 (Al protegido), tras atravesar otra lámina de Ge y la lente L7, de características idénticas a las de L6, que lo focaliza sobre la superficie del detector. Esta radiación contiene información sobre las absorciones que se han producido en la muestra, acompañadas por las fluctuaciones que se han citado antes.

Como se ha indicado en 2.3.2, la potencia de la radiación infrarroja no es muy alta, por lo que detectar esta señal en presencia del fondo de radiación de cuerpo negro del entorno (horno, iluminación, personal, etc.), bastante más intenso, requiere el uso de técnicas de modulación y detección síncrona. En este trabajo se ha elegido la modulación en amplitud y el empleo de amplificadores sensibles a la fase (lock-in). La modulación de la radiación infrarroja se realiza mediante la modulación en amplitud del láser de  $\text{Ar}^+$ , lo cual se lleva a cabo mediante un modulador electroóptico y un partidor de haz, como se ha descrito anteriormente y se esquematiza en la Figura 2.16.

Los detectores de InSb se conectan a las entradas de baja impedancia de sendos amplificadores tipo lock-in (Stanford Research Instruments SR510). Esta baja impedancia ( $10^6 \text{ V/A}$ ) y el uso de cables coaxiales lo más cortos posibles minimiza la captación capacitiva de ruido [Hor89]. Tras la entrada, en cada lock-in se dispone de un preamplificador de transimpedancia con una ganancia de  $10^6 \text{ V/A}$  y tres filtros electrónicos que eliminan las señales de ruido debido a la frecuencia de red y su primer armónico y las componentes de frecuencia de la señal que estén alejadas de ésta, respectivamente. En una etapa posterior de amplificación se eliminan las componentes continuas, para después llevarse a cabo la demodulación síncrona, en la que la señal centrada a la frecuencia de modulación se multiplica en un multiplicador analógico de alta precisión por una señal tipo seno generada a partir de la señal de referencia, proporcionada por la unidad de control del MEO (JR39). Por último, un filtro de paso bajo recupera la amplitud de la señal, rechazando las componentes de frecuencia fuera de su ancho de banda.

La constante de tiempo de los lock-in se escoge como la más alta posible (ancho de banda menor) siempre que no atenúe las variaciones de la señal infrarroja debidas a absorciones a lo largo del registro de un espectro. Con este fin se sigue el criterio de utilizar una constante de tiempo inferior al menos 10 veces el tiempo necesario para barrer un intervalo espectral igual a la anchura media de las transiciones de interés.

Por otro lado, la frecuencia de modulación debe escogerse de manera que el ruido presente a esa frecuencia sea mínimo, ya que el lock-in amplificará todas las componentes de frecuencia centradas a la frecuencia de referencia, provengan de la señal o de cualquier fuente de ruido. En este trabajo se han empleado frecuencias en torno a 25 kHz.

Para registrar el espectro de absorción de moléculas estables, en general, la sensibilidad así obtenida (mínima absorbancia detectable de 0.0005) es ampliamente suficiente. Sin embargo, el estudio de moléculas inestables como los iones moleculares, debido a su extraordinariamente baja concentración (típicamente valores de  $10^{10}$  moléculas/cm<sup>3</sup>) requiere de técnicas más sofisticadas, lo que ha conducido a utilizar en esta Tesis el método de doble modulación.

### ***Técnica de doble modulación***

En espectroscopía infrarroja de absorción de especies inestables (iones moleculares y radicales) es muy habitual el uso de técnicas de modulación con detección sensible a la fase. Varios son los motivos subyacentes: de un lado la dificultad que presenta la generación de estas especies en suficiente concentración para ser detectadas, de otro la presencia de otras líneas espectrales mucho más intensas correspondientes a moléculas estables tanto de reactivos como de especies generadas en las reacciones, sin olvidar las dificultades intrínsecas a esta zona del espectro electromagnético (pequeños momentos dipolares asociados a las transiciones vib-rotacionales, radiación de cuerpo negro que introduce un fondo interferente a las medidas, etc.).

En estas técnicas de modulación se utilizan características intrínsecas de la especie inestable como base para discriminar. Entre ellas, las más extendidas son: la modulación de la velocidad [Gud83, Gud84], que se basa en la modulación del desplazamiento Doppler de las líneas de absorción de los iones debido al campo eléctrico alterno de la descarga; la modulación del efecto Zeeman [Ama82, Yam81], basada en la orientación que experimenta

el momento magnético de las especies paramagnéticas en presencia de un campo magnético externo; la modulación del efecto Stark [Web87, Zin87], similar a la anterior pero en presencia de un campo eléctrico estático externo; y la modulación de la concentración [Fos84<sup>b</sup>], que se apoya en la corta vida media de radicales e iones. De entre todas las técnicas descritas, la modulación de la velocidad y la de la concentración son las únicas válidas para especies iónicas, sin electrones desapareados y cuya eficiencia es independiente del estado rotacional. Ambas técnicas son de inmediata aplicación con sólo generar la descarga de forma modulada a frecuencias adecuadas para los procesos de creación y destrucción de las especies de interés. No obstante, en esta Tesis se ha elegido la modulación de la concentración porque está demostrada su eficiencia para la producción de especies protonadas [Ama11].

Uno de los factores determinantes en esta técnica es la elección de la frecuencia óptima para cada especie que se quiera estudiar. El límite máximo permisible es inversamente proporcional a la vida media de dicha especie, con objeto de que ésta tenga el tiempo suficiente para generarse y recombinarse por completo en cada semiperíodo de modulación. El límite mínimo debe ser lo bastante alto para eliminar los ruidos presentes en la detección, teniendo en cuenta que la amplitud del ruido eléctrico y la frecuencia son inversamente proporcionales. Además, la frecuencia debe ser lo suficientemente rápida para suponer que la densidad de las especies estables permanece aproximadamente constante durante un período completo de la modulación de la descarga, y así poder asegurar que la señal espectral modulada corresponde únicamente a las especies de interés.

En otras palabras, los procesos de producción de las especies de vida media corta se modularán siguiendo el proceso de excitación a la misma frecuencia ( $f$ ) a la que se modula la descarga, y su concentración tendrá un comportamiento análogo (ver figura 4.5 en [San95]). Por el contrario, las especies con vida media larga y las especies estables no variarán en concentración de forma apreciable de manera que, tras la demodulación a la frecuencia  $f$ , las señales relativas a las moléculas estables resultan despreciables frente a las primeras.

Sin embargo, esta técnica de modulación puede no ser lo suficientemente sensible para distinguir los espectros de los iones moleculares del ruido, estando la sensibilidad limitada fundamentalmente por el rango dinámico del amplificador lock-in que se utiliza en la detección sensible a la fase y su ancho de banda efectivo. En esta Tesis, en la que se han estudiado especies de vida media corta que tienen bajas eficiencias de

producción o desaparecen demasiado rápido para tener una concentración apreciable, el ruido de fondo es bastante significativo, la descarga modulada en sí misma también es una fuente importante de ruido eléctrico y la emisión de luz aparece, además, a la misma frecuencia de modulación, pudiéndose superponer a la señal de absorción.

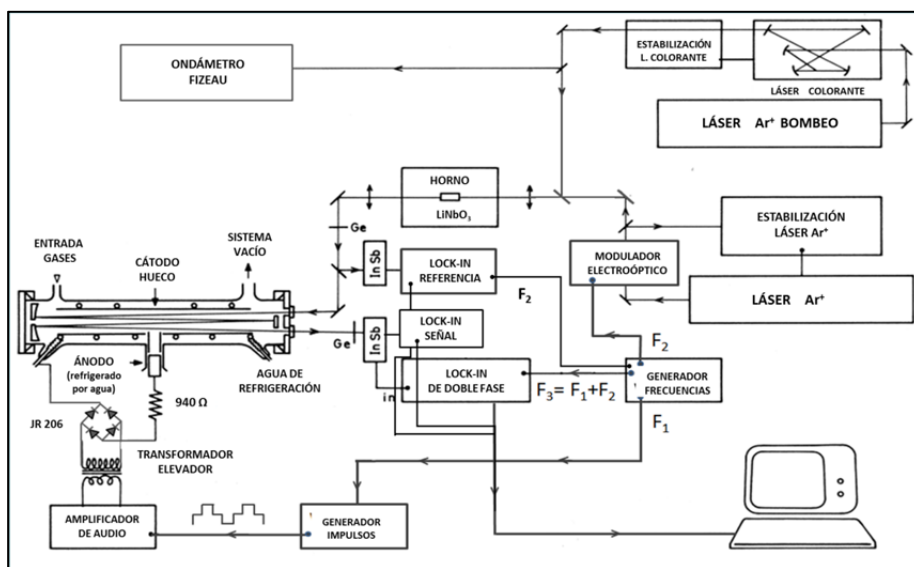
Por todo ello, se ha decidido utilizar la técnica de detección de doble modulación desarrollada por Domingo et al. [Dom94] para especies de vida media corta, en la que se realiza una modulación de la amplitud tanto del haz infrarrojo como de la descarga a dos frecuencias diferentes del orden de los kHz, y la posterior detección mediante un único sistema de amplificación sensible a la fase sintonizado a la frecuencia suma.

Este esquema está basado en la detección de la señal de transmitancia mediante un amplificador lock-in de doble fase (STANFORD SR830) sincronizado a la frecuencia suma de las frecuencias de modulación de la amplitud del láser IR y de la concentración.

Uno de los problemas que presenta la detección a la frecuencia suma es generar una señal de referencia adecuada cuya fase no varíe de forma aleatoria, para lo cual debe mantenerse una relación de fase constante entre  $f_1$ ,  $f_2$  y  $f_1+f_2$ . Si las dos frecuencias,  $f_1$ ,  $f_2$  no son independientes, esto no es difícil. Sin embargo, si se generan en dos fuentes independientes, la diferencia de fase entre ellas cambia de manera errática. Una forma de solucionar esto es derivando las tres frecuencias a partir del mismo oscilador maestro mediante división de su período. En esta Tesis, se ha empleado un generador de frecuencias modulable construido en el laboratorio (JR48) que consiste en un oscilador de alta frecuencia que alimenta tres conjuntos de divisores de frecuencia programables, cada conjunto con un valor del divisor  $n_i$  convenientemente asignado para dar lugar a la frecuencia deseada a partir de la “frecuencia madre” (787 kHz). Dado que las tres señales son generadas en el mismo oscilador eléctrico, se puede asegurar que están en fase. La única condición numérica que deben cumplir los valores enteros que dividen la frecuencia del oscilador es:  $1/n_{1+2} = 1/n_1 + 1/n_2$ . Entre esos valores, no se deben escoger aquéllos que proporcionen frecuencias  $f_1+f_2$  que sean múltiplos de  $f_1$  o  $f_2$  para evitar la entrada de armónicos.

La frecuencia a la que se modula el IR sirve de referencia al Lock-in que se usa para monitorizarlo. La frecuencia a la que se modula la descarga sirve de referencia al generador de funciones Stanford DG535. La suma de las dos frecuencias sirve de referencia al Lock-in SR-830, que es el

encargado de realizar la detección en fase de la señal debida a la absorción de las especies formadas en la descarga. En la Figura 2.21 se muestra el sistema experimental completo para el empleo de esta técnica en el caso del ion  $\text{NH}_3\text{D}^+$ .



**Figura 2.21:** Sistema experimental para el empleo de la técnica de doble modulación (adaptada de [San95]) en el estudio del ion  $\text{NH}_3\text{D}^+$ . Para el ion  $\text{ArH}^+$  los detectores se conectan directamente al ATA descrito a continuación y éste al lock-in de doble fase SR-830.

### ***Amplificador autobalanceado***

En el caso concreto del estudio del ion  $\text{ArH}^+$ , además de emplear el método de doble modulación, se ha hecho necesario llevar al extremo la mejora de la sensibilidad en la detección. Ello ha conducido al diseño y construcción en el laboratorio de un amplificador de transimpedancia autobalanceado (ATA, de sus siglas en inglés “Autobalanced transimpedance amplifier”), JR211, cuyos esquemas se proporcionan al final de esta memoria. Este amplificador está basado en la implementación de Lindsay et al. [Lin01] e inspirado por los diseños de Hobbs [Hob97]. La reducción de ruido en el circuito autobalanceado se fundamenta en la sustracción del ruido de modo común presente en los canales de señal y

referencia, previamente a la amplificación en el lock-in. Además de la cancelación de ruido mediante la detección diferencial, el circuito realiza un ajuste continuo de la ganancia del canal de referencia para compensar los desequilibrios que se producen inevitablemente en los niveles de *offset* en este tipo de sistemas.

La principal diferencia entre el diseño de Lindsay y el de este trabajo radica en que en este circuito se aprovecha el hecho de que el haz infrarrojo esté modulado en amplitud. Así, el resultado de la resta de los canales de señal y referencia es enviado a un amplificador lock-in sintonizado a la frecuencia de modulación del MEO, y este resultado es el que gobierna la ganancia del canal de referencia en el ATA. Dado que el lock-in es sensible únicamente a la componente AC de la salida del amplificador diferencial, las corrientes en los canales de señal y referencia debido exclusivamente al haz infrarrojo se cancelan entre sí de forma efectiva y continua, incluso si el fondo térmico de la habitación o la emisión de la célula derivan de forma diferente en cada canal. La salida del circuito autobalanceado se conecta en este caso al amplificador lock-in de doble fase sincronizado a la suma de las frecuencias utilizadas en la doble modulación (SR-830).

### ***Adquisición de datos***

Se ha empleado una tarjeta multifunción de National Instruments (NI-USB-6212) para adquirir distintos datos del experimento y garantizar la sincronía de los distintos elementos implicados. Se ha adaptado ligeramente un programa escrito en *Labview*, ya disponible en el grupo, para controlar la adquisición de datos y grabar los resultados en un ordenador PC.

El programa produce un pulso que dispara, por una parte, un generador de funciones que produce un tren de pulsos que actúa como reloj de muestreo para la tarjeta USB6212; típicamente, se producen 4000 pulsos a 20 Hz para digitalizar un espectro de  $1\text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, en los barridos en los que el láser de colorante es sintonizado mediante una rampa externa de voltaje, ese mismo pulso también la dispara. El tren de pulsos mencionado también marca la adquisición de datos el  $\lambda$ metro, con lo que se garantiza que cada lectura de éste así como de los datos analógicos corresponde al mismo instante del experimento. Como sistema de control, también se dispara un contador, para poder verificar que, al concluir la adquisición, el número total de puntos registrado es el deseado.

Las señales analógicas que se registran son las salidas de los dos amplificadores lock-in SR510, las salidas “x” e “y” del amplificador lock-in SR810, la potencia del láser de colorante y medidas de presión proporcionadas por los medidores empleados. La configuración concreta ha variado en función del experimento, y se ha ido optimizando a medida que el trabajo ha progresado.

Así, por ejemplo, en los experimentos en HCPCF sólo se ha empleado el amplificador SR810. En los experimentos en  $\text{NH}_3\text{D}^+$  se ha empleado un amplificador SR510 para monitorizar la señal IR de referencia y el SR810 para registrar la señal a la frecuencia suma, mientras que en la última versión del amplificador ATA (con salidas de monitorización de las entradas diferenciales), se muestrean tanto la señal IR en los detectores de señal y de referencia demodulando a  $f_1$ , como la señal de las especies en la descarga demodulando la salida del ATA a  $f_1 + f_2$ . El sistema es muy versátil, y se prevé en el futuro añadir más canales de adquisición (señales de error de los láseres, temperatura, parámetros de la electrónica, etc.) para facilitar el tratamiento de los datos.

## 2.4 CINÉTICA DE IONES MOLECULARES

El estudio de la cinética del ion molecular  $\text{ArH}^+$  en descargas de  $\text{Ar}/\text{H}_2$  se ha llevado a cabo en el Laboratorio de Plasmas Fríos y para generar esta especie iónica se ha utilizado un reactor de cátodo hueco diferente al descrito en la sección 2.3.4.

El principal reto en el diagnóstico de plasmas [Tan11] es detectar, identificar y cuantificar las especies clave producidas en el plasma, obteniendo datos como sus distribuciones de energía, concentraciones, constantes de velocidad de las reacciones involucradas, tiempos de vida, distribuciones espaciales, etc. Un diagnóstico completo permite comprender los procesos principales responsables del comportamiento del plasma, con la ayuda de modelos cinéticos. El número de especies en el plasma puede ser muy grande y sus concentraciones y energías pueden abarcar varios órdenes de magnitud. Además, en los plasmas formados en descargas eléctricas, las especies inestables desaparecen rápidamente una vez que la descarga se apaga así que se deben estudiar “in situ”.

Los métodos empleados en esta Tesis para el diagnóstico de plasmas son la espectrometría de masas, para la medida de las concentraciones absolutas de las especies moleculares mayoritarias y de los iones procedentes del plasma, y una sonda doble de Langmuir para la determinación de la temperatura y densidad electrónica.

A continuación se detallan las características del reactor de plasmas para continuar con las técnicas de diagnóstico utilizadas.

---

### 2.4.1 Reactor de plasmas

El reactor de plasmas usado en esta parte del trabajo [Cas04, Men06, Men10, Tan07] fue diseñado para permitir el estudio de los iones generados en las descargas mediante un espectrómetro de masas especial (monitor de plasmas, PM), que se describirá más abajo, y para poder trabajar a bajas presiones ( $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  mbar), lo cual requiere un mejor vacío residual ( $10^{-5}$  mbar) que el empleado en los experimentos de espectroscopía. Su diseño posibilita también el acoplamiento de técnicas de diagnóstico como la



espectrometría de masas convencional para especies neutras, las sondas de Langmuir y la espectroscopía de emisión (no utilizada en este trabajo).

En la Figura 2.22 se muestra un esquema del reactor. Consta de una cámara cilíndrica de acero inoxidable de 34 cm de longitud, 10 cm de diámetro interior y 2 mm de espesor de pared que constituye el cátodo hueco, conectado eléctricamente a tierra. El ánodo, situado en el centro del reactor, es una barra de acero inoxidable de 1 cm de diámetro y 7 cm de longitud que se introduce en el cátodo mediante una brida lateral DN 40 KF. El reactor dispone de otras bridas iguales a ésta que permiten la conexión de la línea de entrada de gases, la sonda doble de Langmuir, una ventana de observación y los medidores de presión. La cámara se bombea con una bomba de vacío turbomolecular de  $300 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$  (Oerlikon Leybold Turbovac TMP 361) y una bomba seca (Leybold Ecody M15) hasta una presión de fondo de  $10^{-6}$  mbar. Para medir la presión en el interior de la célula se emplea un manómetro capacitivo (Capacitrón Leybold CTR90) calibrado para presiones absolutas entre  $10^{-4}$  y 1 mbar conjuntamente con unos manómetros tipo Pirani (Balzers TPR 010) y Penning (Pfeiffer Vacuum IKR 050). La presión en el interior del reactor se controla mediante el balance del flujo de gases entre una válvula de aguja a la entrada de los gases y una válvula de guillotina situada en la salida de gases, entre el reactor y su sistema de vacío. Esta válvula se mantiene fija en una posición casi cerrada durante los experimentos, abriéndose sólo para evacuar el sistema por completo en ausencia de flujo. La mezcla de gases se suministra de manera continua, para permitir su renovación y la evacuación de los productos resultantes de la descarga

En el extremo superior del reactor y comunicada con él a través de un diafragma de  $100 \mu\text{m}$ , se dispone una cámara que aloja tanto el espectrómetro de masas cuadrupolar (Balzers Prisma QMS 200 M1), utilizado para monitorizar la composición de la mezcla de gases precursores de la descarga, como el monitor de plasmas (Balzers PPM421), con el que se detectan y analizan los iones del plasma. Esta cámara se evacua con una bomba turbomolecular de  $150 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$  (Pfeiffer Vacuum D-35614 Asslar TMU 261P) y una bomba seca (Pfeiffer Vacuum XtraDry 150-2). Durante los experimentos la presión en esta cámara se mantuvo en el rango de  $10^{-7}$  mbar. Las presiones en las cámaras de los espectrómetros de masas se miden mediante un manómetro combinación de uno tipo Pirani ( $1 \text{ bar} - 10^{-3}$  mbar) y otro tipo Bayard-Alpert ( $10^{-3} - 10^{-8}$  mbar) (Leybold Ionivac ITR90).

El reactor está conectado a una fuente continua de alta tensión fabricada en el Departamento (JR81) [Arc98]. Ésta se alimenta de la red a

través de un autotransformador para regular su voltaje entre 0 y 2000 V y suministra una corriente máxima de 200 mA. El polo negativo de la fuente se conecta a tierra a través del cátodo. El polo positivo se conecta al ánodo a través de una resistencia limitadora (“ballast”) de 100  $\Omega$ . Esta resistencia provoca una caída de potencial entre la fuente y el ánodo, una vez establecida la corriente, lo que se traduce en que el potencial entre electrodos durante la descarga es siempre menor que el suministrado por la fuente.

De acuerdo con la ley de Paschen [Gri93], a bajas presiones es necesario un mayor voltaje para encender la descarga. Por esta razón se resolvió utilizar un cañón de electrones fabricado en el Departamento (JR121) para facilitar el encendido. Este dispositivo consiste en un filamento incandescente de Wolframio arrollado de 0.2 mm de diámetro y 1-2 cm de longitud total alimentado por una fuente de corriente continua de baja tensión a potencial flotante (2 A y 5 V) y conectado, a su vez, al polo negativo de otra fuente continua de alto voltaje (2000 V). Así, el filamento (que actúa como cátodo) emite electrones por efecto termoeléctrico, que son repelidos y acelerados por el alto voltaje al que están sometidos y comienza la cadena de procesos de ionización necesarios para provocar la ignición del plasma. Una vez encendida y establecida la descarga, el cañón de electrones se apaga mientras se realizan las medidas pertinentes.

La línea de gases, de acero inoxidable y formada por tres ramas, permite operar con tres gases distintos y sus posibles mezclas. Cada rama se conecta a la botella del gas de interés a través de un conector rápido macho/hembra Swagelok para tubos de 6 mm de diámetro externo y 1 mm de espesor. Una válvula de aguja a la entrada de cada una de ellas se utiliza para equilibrar el flujo de entrada de cada gas al reactor. El flujo de salida, como ya se ha mencionado antes, se controla con una válvula de mariposa situada en la salida de gases entre la salida del reactor y su sistema de vacío, y mediante el equilibrio entre ambos flujos se establece la presión de trabajo.

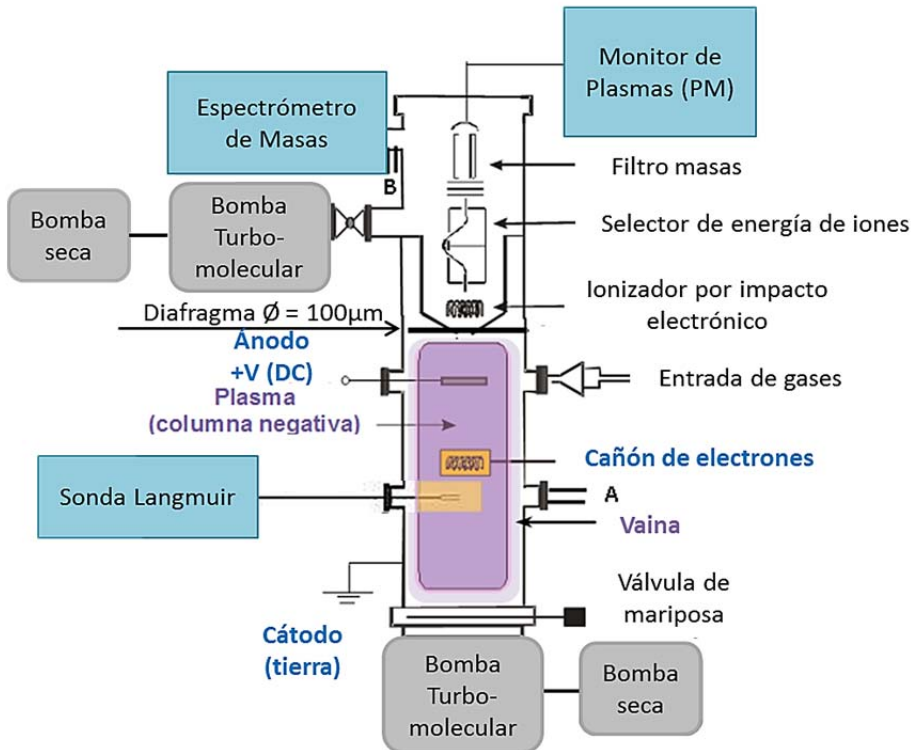


Figura 2.22: Esquema del reactor de plasmas del laboratorio de Plasmas Fríos

### 2.4.2 Espectrómetros de masas

La espectrometría de masas es una de las técnicas de diagnóstico de plasmas fríos más empleadas. Permite la identificación de iones, o de moléculas, átomos o radicales una vez ionizados, a partir de su relación masa/carga. A diferencia de las sondas eléctricas, se trata de un método no invasivo ya que los instrumentos de análisis no perturban el plasma ni alteran las propiedades de la descarga. Sin embargo, presenta el inconveniente de que no es una técnica *in situ*, ya que las especies no se detectan en la zona de descarga sino en un punto alejado de la misma, así que no proporciona información directa de todas las especies del plasma sino sólo de las que alcanzan la zona de muestreo, que en este trabajo es la pared del cátodo.

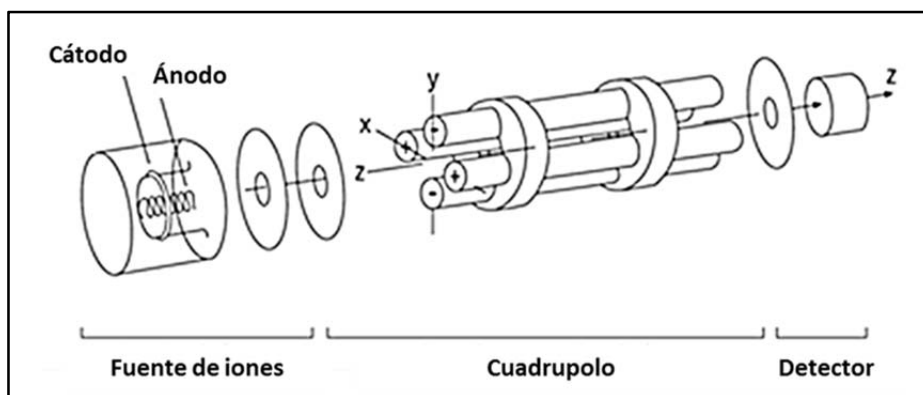
Los principales componentes de un espectrómetro de masas son [Bas88]:

- Fuente de iones: Está formada por un ionizador y un acelerador de iones. En el primero las especies neutras se convierten en especies cargadas mientras que el segundo extrae los iones generados por acción de un potencial electrostático, produciendo un haz en una única dirección.
- Filtro de masas: Constituye la parte principal del espectrómetro, donde las partículas ya cargadas se seleccionan mediante su relación masa/carga.
- Detector de iones: Es el colector que recoge los iones seleccionados por el filtro de masas.

Los espectrómetros de masas se pueden clasificar atendiendo a cómo se realiza la selección de los iones, esto es, según el filtro de masas empleado [Bas88]. Entre ellos se encuentra el espectrómetro de masas con filtro cuadrupolar, instrumento utilizado en este trabajo y en el que se centra esta descripción.

La espectrometría de masas cuadrupolar consiste en la separación de especies previamente ionizadas en función de su relación masa/carga bajo la acción de un campo eléctrico cuadrupolar. Esto debe hacerse en condiciones de alto vacío ( $< 10^{-5}$  mbar) para que los iones formados puedan propagarse hacia el detector. En la Figura 2.23 se muestran los elementos fundamentales de un espectrómetro de este tipo.

En esta técnica, la ionización de las partículas neutras se realiza normalmente por el impacto de los electrones emitidos por un filamento incandescente que actúa como cátodo. La ionización ocurre a partir de una energía electrónica mínima (potencial de ionización) que depende de cada especie y su probabilidad inicialmente con la energía electrónica. Ésta se controla mediante el potencial de aceleración aplicado a los electrones y no sólo influye en el número de iones que se generan sino también en el tipo.



**Figura 2.23:** Estructura de un analizador cuadrupolar.

La ionización simple (formación de especies con una única carga, en general positiva) es el proceso más probable y, dado que las secciones eficaces de ionización simple tienen un máximo entre 50 y 150 eV para todos los gases, para que el rendimiento del proceso y, por tanto, la sensibilidad del espectrómetro de masas sea lo mayor posible, los valores de energía electrónica que se suelen seleccionar oscilan entre 70 y 100 eV. Las ionizaciones múltiples son menos probables y tienen unos umbrales más altos.

En las moléculas, el impacto electrónico da lugar normalmente a procesos de ionización disociativa. La ruptura de la molécula se manifiesta en el espectro por la aparición de picos a masas inferiores a las de la especie que se detecta. Estos picos pueden ocasionar interferencias cuando se quieren detectar varias especies a la vez, ya que se puede producir un solapamiento con los correspondientes a otras moléculas. El conjunto de picos a que da lugar una especie disociada por impacto electrónico se conoce como patrón de fragmentación y es específico de dicha especie.

Una vez que se han generado las especies cargadas en el ionizador, éstas son extraídas de la zona de ionización y enfocadas sobre la entrada del filtro de masas mediante un sistema de lentes electrostáticas.

El filtro de masas cuadrupolar selecciona las especies ionizadas mediante la aplicación de campos eléctricos continuos y de radiofrecuencias que obligan a dichas partículas a recorrer trayectorias diferentes en función de su relación masa/carga. Idealmente está formado [Daw95<sup>a</sup>] por cuatro electrodos de sección hiperbólica que, en la práctica, se sustituyen por cuatro barras cilíndricas dispuestas paralela y equiespaciadamente sobre una

circunferencia, de tal forma que el haz de iones procedente de la fuente incide sobre el centro del cuadrupolo. Sobre estas barras se aplican, por pares opuestos, un potencial electrostático constante y otro alterno de radiofrecuencia. El comportamiento de los iones de distinta masa en un cuadrupolo es descrito por las ecuaciones diferenciales de Mathieu, las cuales son complejas y difíciles de tratar analíticamente y quedan fuera del alcance de este trabajo (véase [Daw95<sup>b</sup>] para más detalle). Baste saber que para que un ion atraviese el filtro de masas hasta el detector debe tener una trayectoria estable en los dos planos formados por cada par de electrodos opuesto. El ion debe ser lo suficientemente pesado para no ser eliminado por el filtro de paso de masa elevada y suficientemente ligero para no ser eliminado por el filtro de masa baja en el otro plano. Los iones que tengan trayectorias inestables serán desviados fuera del conjunto de barras y, por tanto, no alcanzarán el detector. El cuadrupolo total transmite una banda de iones en un intervalo determinado de valores masa/carga cuyo centro puede variarse ajustando los potenciales de radiofrecuencia y corriente continua.

La corriente de iones que sale del filtro de masas es recogida por el detector, que puede ser de tipo copa de Faraday (“Faraday cup”) o un multiplicador de electrones secundarios (SEM por sus siglas en inglés de “Secondary Electron Multiplier”). La elección de uno u otro dependerá del grado de sensibilidad necesario y de la velocidad de detección deseada. De ellos, el más sencillo y de menor sensibilidad es el primero [Bas88], en el cual los iones golpean el colector de Faraday cediéndole su carga y la corriente resultante se mide con un electrómetro. Este tipo de detector sólo es adecuado para detectar iones positivos y, en principio, puede medir corrientes del orden de  $10^{-14}$  A (lo cual equivale a un flujo de  $10^4$  iones/s), aunque el límite suele estar en torno a  $10^{-12}$  A.

Para una mayor sensibilidad y mejor tiempo de respuesta es más conveniente utilizar un multiplicador de electrones. Éste transforma la corriente de iones en una corriente de electrones amplificada por un efecto de emisión secundaria de manera que, cuando los iones golpean el cátodo o dínodo de conversión arrancándole electrones, éstos se aceleran varios cientos de voltios antes de llegar sucesivamente a los siguientes dínodos. Así, la corriente se amplifica en cascada hasta llegar al último dínodo, consiguiéndose amplificaciones típicas de  $10^5$ - $10^7$ . Este tipo de detectores tienen una señal mínima detectable en torno a  $10^{-18}$  A, requiere alta tensión y un mayor vacío que el de copa de Faraday para operar. Su velocidad de respuesta es mucho más rápida que la de aquél, lo cual permite mayores velocidades de barrido en el espectrómetro de masas. Es un detector de

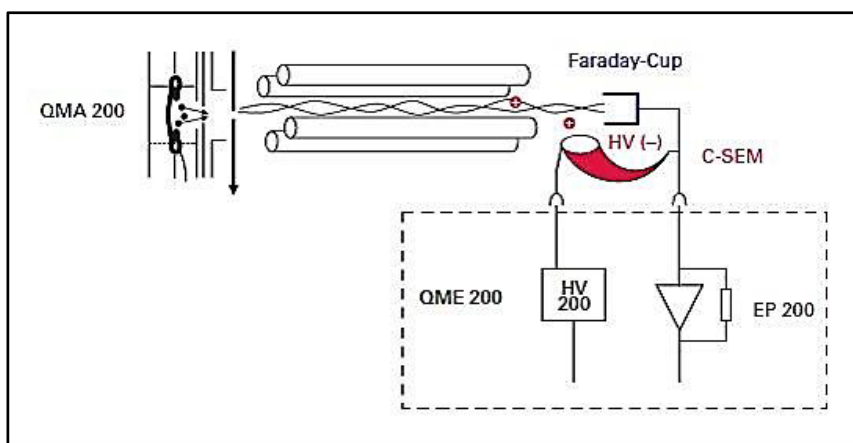
vida limitada pues se va desgastando con el uso, por lo que su ganancia va cambiando con el tiempo y requiere calibración frecuente. Los detectores de este tipo se pueden usar en modo analógico, donde la corriente se envía a un electrómetro, o en modo de recuento de impulsos, en el que se cuentan los impulsos de corriente de electrones producidos por los iones individuales (especialmente indicado para corrientes muy débiles).

La espectrometría de masas también se puede aplicar al análisis de iones del plasma [Aus95]. En este caso, el ionizador previo al filtro de masas se desactiva y los iones del plasma acceden directamente a través de un orificio extractor que puede o no estar polarizado. En este punto son desacelerados y enfocados sobre la entrada del analizador de energías y, tras pasar éste entran en el filtro de masas, de forma que los que consiguen atravesarlo son detectados. Para el análisis de la energía de los iones se suele utilizar un condensador cilíndrico. La transmisión de los iones a través del filtro de energías depende de la relación entre su velocidad a la entrada, los potenciales aplicados y los diámetros de los cilindros pero, en general, para conseguir una buena transmisión es necesario desacelerar los iones entre el extractor y la entrada del filtro de energías mediante lentes electrostáticas.

En este trabajo se han utilizado, por un lado, un espectrómetro de masas cuadrupolar Balzers QMS 200 M1 para el estudio de las especies neutras del plasma y, por otro, un monitor de plasma Balzers PPM 421 para el estudio de los iones. La disposición de ambos en el reactor de cátodo hueco puede verse en la Figura 2.22.

El espectrómetro de masas cuadrupolar Balzers Prisma QMS 200 M1 está compuesto por un analizador (QMA 200) y otros elementos externos para alimentación eléctrica y control (ver Figura 2.24). El analizador, que se introduce en la cámara de vacío mediante una brida DN 40 KF, consta de una fuente de iones abierta con dos filamentos de Wolframio, el filtro de masas y dos detectores que pueden usarse alternativamente (una copa de Faraday y un multiplicador de electrones tipo “Channeltron”, C-SEM). El filtro de masas es un cuadrupolo formado por cuatro barras de acero inoxidable de 6 mm de diámetro y 10 cm de longitud, montadas sobre dos soportes cerámicos construidos con gran precisión y que proporcionan una buena estabilidad mecánica aunque cambie la temperatura. El detector Faraday Cup puede operar a una presión máxima de  $10^{-4}$  mbar, mientras que para el C-SEM es de  $10^{-5}$  mbar. El detector tipo “Channeltron” es similar al SEM clásico, con la principal diferencia de que no contiene múltiples dínodos discretos sino que está formado por un tubo de vidrio en forma de corneta y cuyo interior está recubierto por un óxido

de plomo semiconductor de composición y características especiales. Este detector es susceptible de ser empleado tanto para detectar iones positivos como negativos, simplemente cambiando el signo de los potenciales aplicados a la placa repulsora y a la boca del Channeltron. Además, al estar situado fuera del “eje óptico” del espectrómetro, se evita que le alcancen partículas o radiaciones no deseadas (fragmentos neutros o fotones procedentes del filamento de la fuente) que pueden incrementar el ruido de fondo. En el exterior de la cámara de vacío se disponen la unidad de control (QMS 200), la electrónica del filtro de masas (QME 200) con su correspondiente fuente de tensión (SP 200), el preamplificador de la copa de Faraday (EP 200) y el preamplificador para el recuento de iones del SEM (CP 400).



**Figura 2.24:** Detalle del Prisma QMS 200.

Este espectrómetro opera entre 1 y 100 u.m.a. (valores de la relación masa/carga) y su resolución en masas es de 0.5-2.5 u.m.a. La fuente de iones opera normalmente con corrientes  $\leq 1\text{mA}$ . Las condiciones de medida y la adquisición de datos se controlan mediante un software especial (Quadstar 422) desde un ordenador conectado por fibra óptica. Este programa permite detectar hasta 64 masas preseleccionadas (64 canales distintos) y trabajar en dos modos distintos. Por un lado, el modo “Scan” ofrece la posibilidad de registrar espectros completos en un rango de masas determinado, eligiendo el tiempo total de barrido y la resolución deseada. La velocidad de barrido en este modo está comprendida entre 20 ms (para



el modo “Scan Bargraph”) ó 200 ms (modo “Scan Analog”) y 60 s para cada masa. Por otro lado, el modo MID “Multiple Ion Detect” permite seguir la evolución temporal de las masas deseadas seleccionando, además, el tiempo de barrido para cada una de ellas (10 ms a 60 s) [Bal05].

El monitor de plasma Balzers PPM 421 (Figura 2.25) consta de un sistema de lentes para el enfoque de iones, ITRO (“Ionic Transfer Optical System”), una fuente de iones (que permite su uso alternativo para detectar especies neutras), un analizador de energía de iones tipo condensador cilíndrico, CMA (“Cylindrical Mirror Analyzer”), un filtro de masas QMA 400 formado por 4 barras de molibdeno de 20 cm de longitud y 8 mm de diámetro montadas sobre 2 soportes cerámicos, y un conjunto de dos detectores: una copa de Faraday y un multiplicador de electrones (SEM 217 con 17 dínodos de Cu-Be). Ambos detectores operan en un rango de presiones similar a los del espectrómetro de masas antes descrito. Los módulos electrónicos y de control del aparato incluyen la alimentación de la fuente de iones (IS 420), la electrónica para el analizador de energías (PA 421), la fuente de radiofrecuencias QMH400-5, un preamplificador para la copa de Faraday (EP 112), un preamplificador para el recuento de iones del SEM (CP 400) y una unidad de control del filtro cuadrupolar QMG 421. Este instrumento comparte software con el espectrómetro de masas Balzers QMS 200 M1.

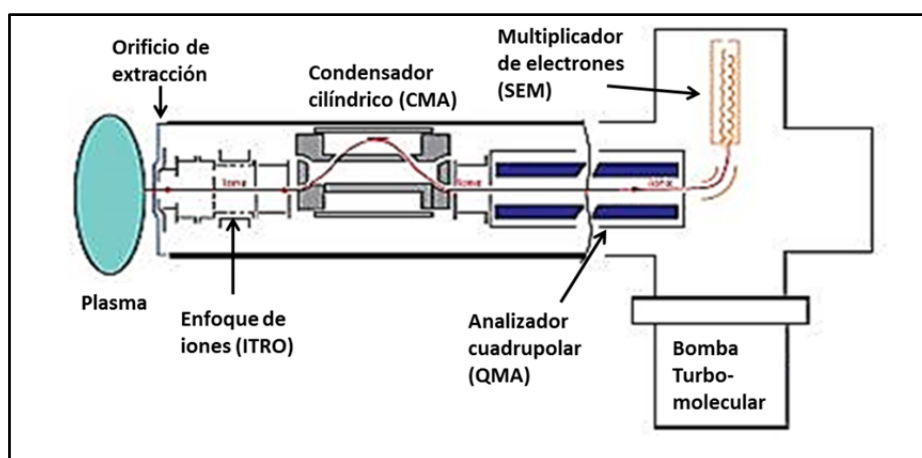


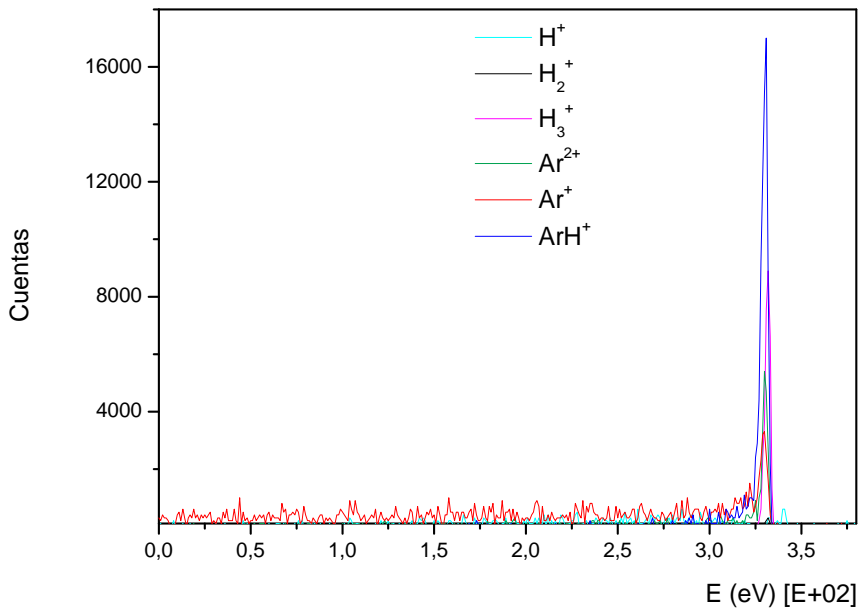
Figura 2.25: Detalle del PPM 421.

Su orificio de extracción es el diafragma de  $100\ \mu\text{m}$  que se mencionó en la descripción del reactor y está conectado al mismo potencial

que el cátodo (en nuestro caso a tierra) de forma que posee un potencial negativo de varios cientos de voltios respecto al ánodo, y atrae a los cationes del plasma, acelerándolos hacia él. Cuando los cationes atraviesan el diafragma, se desaceleran y enfocan sobre la entrada del analizador de energías y, una vez que lo pasan, entran en el cuadrupolo y, los que logran atravesarlo, son detectados. En este trabajo sólo se utilizó el SEM en modo recuento de iones y con voltajes en torno a -3000 V. La resolución ( $m/\Delta m$ ) fue de 25, lo que permite separar bien unidades adyacentes en el intervalo de masas en que se operaba (0 a 100 u.m.a). Este instrumento opera entre 0 y 512 eV [Bal05].

Para el estudio de descargas continuas en cátodo hueco es habitual que el electrodo extractor se coloque al mismo potencial que el cátodo de forma que, al cruzar la vaina del plasma, los iones se aceleren apreciablemente. Si la presión es lo suficientemente baja para que su recorrido libre medio sea menor que el espesor de la vaina, entonces los iones extraídos atraviesan la vaina casi sin sufrir colisiones y la distribución de energías es muy estrecha y centrada a una energía próxima a la del potencial del ánodo-cátodo, reflejando la auténtica composición de los iones en el plasma.

En la Figura 2.26 se representa un espectro típico de energía para varios iones de un plasma de  $\text{Ar} + \text{H}_2$  en el que se observan distribuciones relativamente estrechas. Los flujos totales de los iones se calculan integrando esas distribuciones de energía y aplicando un factor de sensibilidad a las distintas masas mediante un calibrado previo. La sensibilidad del monitor de plasma a las masas de los distintos iones se calibra con los gases nobles He, Ne y Ar y este espectrómetro usado en el modo de detección de neutros (es decir, con el ionizador por bombardeo electrónico en funcionamiento), comparando en cada caso la señal del monitor de plasma ponderada por la correspondiente sección eficaz de ionización a la energía electrónica elegida, con la presión en la cámara medida por el manómetro Bayard-Alpert con su corrección respectiva [Tan07]. Esta sensibilidad así calibrada corresponde al sistema completo de detección de iones (analizador de energías, filtro de masas y multiplicador). El flujo de los distintos iones desde el plasma al cátodo es directamente proporcional a su densidad e inversamente proporcional a la raíz cuadrada del cociente  $m/q$  [Lie05], por tanto la densidad relativa de los distintos iones en el plasma se obtiene multiplicando los flujos medidos en el cátodo por la raíz cuadrada de los respectivos cocientes  $m/q$ .



**Figura 2.26:** Espectro de energía-masas de la descarga de una mezcla de Ar + 0.16% H<sub>2</sub> a 8 Pa. Los iones estudiados se indican en la leyenda de la figura y sus picos aparecen al valor del potencial del plasma respecto al cátodo (conectado a tierra), en este caso 3200V.

### 2.4.3 Sonda de Langmuir

Las sondas eléctricas que se han empleado para la medida de las características del plasma se conocen como sondas de Langmuir. Fundamentalmente son uno o dos pequeños electrodos metálicos que se encuentran inmersos en el plasma y que se conectan a una fuente eléctrica externa con la que se aplica una tensión variable entre ambos. Debido a la existencia de iones y electrones en el plasma este voltaje da lugar a una corriente que fluye a través de la sonda, la cual dependerá no sólo de la tensión entre los electrodos y de la energía y densidad de los portadores, sino también de sus masas y de la geometría de la sonda. La curva característica o medida de la intensidad de corriente que circula frente al potencial aplicado permite estimar parámetros del plasma como la energía de los electrones y la densidad de portadores de carga. La evaluación de la curva se basa en principios físicos muy complejos que quedan fuera del

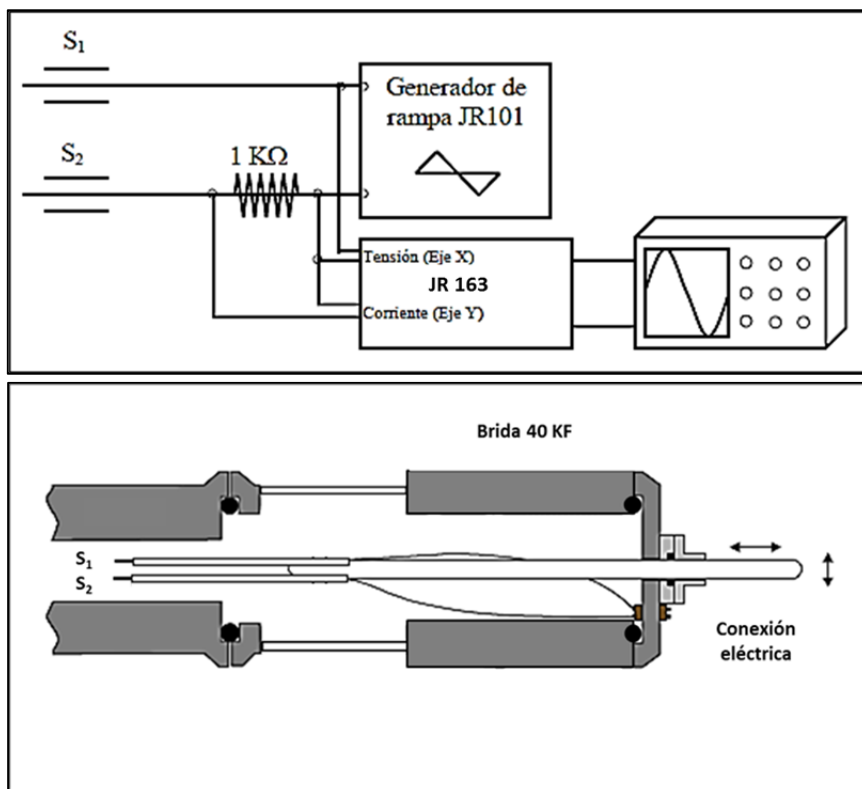
marco de este trabajo [Loc95, Swi70]. El mayor inconveniente que presenta el uso de sondas es que se trata de un método invasivo, por lo que las características del plasma se pueden ver alteradas. En consecuencia, se debe hacer un análisis cuidadoso de las medidas realizadas con la sonda para obtener datos fiables.

Las sondas de Langmuir pueden ser simples [Lie05] o dobles [Gri93]. La diferencia entre ambas es que las primeras constan de un único electrodo cuyo potencial está referido a tierra, y las segundas constan de dos electrodos entre los cuales se aplica un voltaje externo. Para descargas de cátodo hueco la sonda simple no es recomendable, pues el elevado voltaje que hay que aplicar se aproxima al del ánodo y convierte a la sonda en otro electrodo (ánodo en este caso), produciéndose la descarga también entre la sonda y el cátodo [Arc98, Cas02].

Por ello en este trabajo se ha usado una sonda doble de Langmuir, cuyo diseño está basado en la propuesta original de Johnson y Malter [Joh49, Joh50]. Consiste en dos electrodos paralelos formados cada uno por un filamento de hilo de Wolframio de 0.13 mm de diámetro alojado en un capilar de pyrex de 2 mm de diámetro exterior y 5 cm de longitud. El filamento sobresale del capilar unos 10 mm, constituyendo esa parte la superficie activa de la sonda. Los otros extremos de los capilares van fijados a una varilla de vidrio pyrex de 6 mm de diámetro y unos 20 cm de longitud. Los dos electrodos se colocan paralelos y separados entre sí unos 3 mm, distancia suficientemente grande para que las vainas que se generan en el plasma no se superpongan y, a su vez, necesariamente pequeña para poder muestrear la misma región del plasma. En la parte superior de la Figura 2.27 se representa un esquema detallado de la sonda y su inserción en la célula de descarga [Arc98, Cas04]. En él se puede observar cómo la varilla se introduce en la célula a través de un pasamuros electro-mecánico (DN 40 KF) diseñado especialmente para permitir el movimiento longitudinal de la sonda. Los electrodos se conectan a un cable conductor que va al pasamuros, a través del cual se conecta todo el sistema eléctrico. En determinados casos, entre el pasamuros y la célula se dispone un corto tubo flexible de acero que permite el movimiento parcial de la sonda en sentido radial dentro del cátodo.

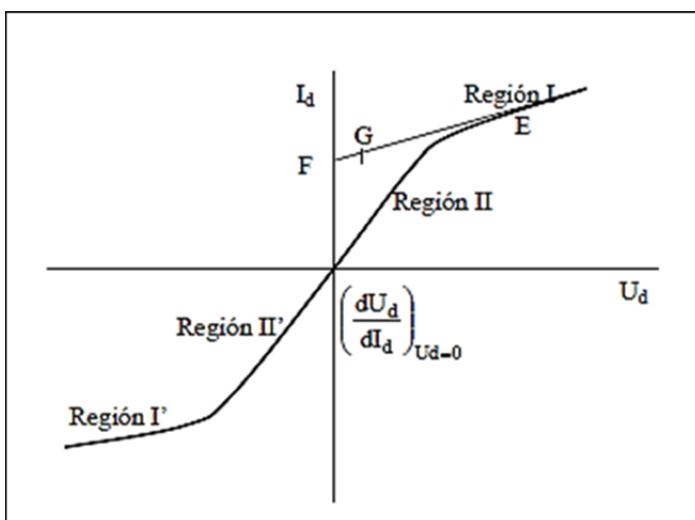
En la parte inferior de la Figura 2.27 se puede ver el esquema eléctrico de la sonda doble. Éste está diseñado de manera que los potenciales de los electrodos se mantienen siempre flotantes (aislados de tierra). El potencial externo que se aplica entre los electrodos,  $U_d$ , se controla mediante un generador de forma de onda triangular aislado de

tierra (JR101), diseñado y construido en el Departamento [Cas04] que varía la diferencia de potencial entre  $-70$  y  $+70$  V, con un período de repetición de 3 s. Esta frecuencia tan baja se debe al intento de evitar desfases entre voltaje y corriente detectados en montajes anteriores [Arc98]. Con un osciloscopio digital (Yokogawa DL708E) operando en modo X-Y se recoge la curva característica y, para evitar que uno de los electrodos quede referido a tierra a través del osciloscopio, se incorpora un doble adaptador electro-óptico (JR163) también diseñado y construido en el Departamento [Arc98, Cas04] y que, a su vez, permite amplificar ambas señales  $\times 1$ ,  $\times 10$ ,  $\times 100$  y  $\times 1000$ . La corriente que fluye por la sonda,  $I_d$ , se mide por la caída del potencial a través de una resistencia en serie, tal como se refleja en la figura.



**Figura 2.27:** Esquema detallado de la sonda de Langmuir doble acoplada en la célula de descarga (arriba) y del sistema eléctrico (abajo).

En la Figura 2.28 se representa una curva característica ( $I$ ,  $V$ ) típica asociada a una sonda doble, en la que el eje “y” corresponde al valor de la intensidad de corriente de la sonda,  $I_d$ , y el eje “x” al potencial variable,  $U_d$ , aplicado entre los electrodos  $S_1$  y  $S_2$ . La curva será simétrica cuando los electrodos de la sonda sean prácticamente idénticos en tamaño y forma y estén localizados en puntos donde los parámetros del plasma sean muy similares (el plasma sea homogéneo).



**Figura 2.28:** Curva característica de la sonda doble de Langmuir.

La curva está dividida en varias regiones:

Región I: Permite el cálculo de la densidad de portadores de carga. En ella el potencial  $U_d$  de  $S_1$  respecto a  $S_2$  es tan negativo que prácticamente no llegan electrones a  $S_1$ , siendo los cationes los que fluyen hacia dicho electrodo. Para satisfacer la ley de Kirchhoff, el exceso de iones que fluyen hacia  $S_1$  debe ser compensado por una corriente igual de electrones hacia  $S_2$ . En esta región la sonda se encuentra en un régimen de saturación iónica y, a partir de la medida de la intensidad iónica se puede determinar la densidad de iones,  $n_i$ , que debe ser igual a la de electrones,  $n_e$ , si la concentración de iones negativos en el plasma es despreciable, como en este caso. Para analizar las medidas de la sonda se supone que en la vaina de la sonda no hay colisiones y que puede aplicarse el modelo de movimiento orbital

limitado OML (Orbital Motion Limited) [All92, Laf66]. Este modelo se cumple para sondas pequeñas, condición que se satisface cuando el radio de la sonda,  $r$ , es menor que la longitud de Debye,  $\lambda_D$ , siendo ésta la dimensión característica del plasma en la que es posible que haya derivaciones de la neutralidad a nivel local (véase capítulo 1 y [Lie05]). La expresión que se obtiene para la corriente iónica en el caso de una sonda pequeña cilíndrica viene dada por [Cox87, Joh50]:

$$I_d = A e n_i \sqrt{\frac{-eU_d}{8m_i}}, \quad 2.3$$

donde  $A$  es el área del electrodo,  $e$  la carga del electrón,  $n_i$  la densidad de portadores de carga (tanto iones como electrones) en el plasma (supuestamente neutro), y  $m_i$  la masa iónica. Para  $m_i$  se adopta el valor de la masa del ion mayoritario o bien la masa promedio si existen varias especies iónicas. En la región I' la situación es análoga intercambiando  $S_1$  y  $S_2$ .

Región II: La diferencia de potencial entre ambos electrodos va disminuyendo, de manera que los electrones más energéticos van llegando al electrodo  $S_1$ . Como la sonda está aislada de tierra debe cumplirse para  $S_2$  [Lie05]:

$$I_{i1} - I_{e1} + I_{i2} - I_{e2} = 0, \quad 2.4$$

donde los subíndices “1, 2” se refieren a los electrodos  $S_1$  y  $S_2$ , e “i, e” a iones y electrones, respectivamente. Esto puede expresarse también, teniendo en cuenta que las corrientes  $I_{e1,2}$  no son independientes sino que están ligadas a través de las leyes de Kirchhoff, como:

$$I_{i1} - I_{e1} = -(I_{i2} - I_{e2}) = I_d, \quad 2.5$$

siendo  $I_d$  la corriente que circula por el circuito cerrado de la sonda.

Las corrientes de electrones que llegan a cada electrodo se definen de esta manera:

$$I_{e(1,2)} = \left\{ \frac{1}{4} A_{(1,2)} e n_e \sqrt{\frac{2k_B T_e}{\pi m_e}} \right\} \exp\left(\frac{eU_{(1,2)}}{k_B T_e}\right), \quad 2.6$$

donde el término entre corchetes es la corriente de saturación de electrones [Lie05],  $A_{1,2}$  el área de cada electrodo (iguales en este caso),  $T_e$  la temperatura electrónica,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $m_e$  la masa del electrón y  $U_{1,2}$  el potencial de cada electrodo.

La evaluación de la energía media de los electrones en el plasma a partir de la curva característica se hace empleando el “método de la resistencia equivalente” [Loc95]. Éste consiste en despejar  $I_{e1}$  e  $I_{e2}$  en la ecuación (2.4.3), dividir una por la otra, sustituir el valor para cada electrodo por la expresión (2.4.4), aplicando  $U_1 - U_2 = U_d$  y suponer que el área es la misma para  $S_1$  y  $S_2$ , quedando:

$$\frac{I_{e1}}{I_{e2}} = \frac{I_d + I_{i1}}{I_{i2} - I_d} = \exp\left(\frac{e U_d}{k_B T_e}\right) \quad 2.7$$

Derivando esta expresión con respecto a  $U_d$  y, teniendo en cuenta que en los puntos próximos a  $U_d=0$  las corrientes iónicas no cambian tan rápido en comparación con las electrónicas, por lo que sus derivadas respecto de  $U_d$  se pueden despreciar, se obtiene la siguiente expresión para la temperatura electrónica [Loc95]:

$$T_e = -\frac{e}{k_B} \left[ \frac{I_{e1} I_{e2}}{I_{i1} + I_{i2}} \frac{dU_d}{dI_d} \right]_{U_d=0} \quad 2.8$$

Supuesta una distribución de Maxwell para la energía de los electrones y haciendo uso de la relación entre energía electrónica y temperatura  $E = -\frac{k_B T_e}{e}$ , se obtiene para la energía media de los electrones la siguiente expresión:

$$E = \left[ \frac{I_{e1} I_{e2}}{I_{i1} + I_{i2}} \frac{dU_d}{dI_d} \right]_{U_d=0} \quad 2.9$$



El parámetro  $\left[\frac{dU_d}{dI_d}\right]_{U_d=0}$  es conocido como “resistencia equivalente”

y representa la pendiente de la curva característica en el punto  $U_d=0$ . Para estimar temperatura y energía electrónicas es necesario conocer además la suma de las corrientes iónicas en dicho punto. Éstas se pueden evaluar haciendo una extrapolación lineal de las intensidades  $I_{i1}$  e  $I_{i2}$  en el punto F y su simétrico (ver Figura 2.28), pero esto proporcionaría valores ligeramente más bajos que el real. Para el caso de curvas aproximadamente simétricas, Johnson y Malter [Joh50] demostraron que es posible obtener valores más ajustados de  $[I_{i(1,2)}]_{U_d=0}$  a partir de las ordenadas del punto G (y su simétrico) de la . Ese punto se define de forma que cumpla  $\overline{FG} = \overline{FE}/5$ , siendo E el punto de la región I en el que la tangente a la curva en la zona de saturación se separa de dicha curva. Considerando que las corrientes iónica y electrónica son iguales de acuerdo con la ley de Kirchhoff, la ecuación final obtenida para la temperatura electrónica expresada en eV es:

$$T_e(\text{eV}) = \frac{e I_d(G)}{2} \left[\frac{dU_d}{dI_d}\right]_{U_d=0}$$

2.10



CAPÍTULO 3:

ESPECTROSCOPÍA RAMAN  
ESTIMULADA EN FIBRAS HUECAS  
DE CRISTAL FOTÓNICO



### 3.1 MOTIVACIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVO

Existen numerosos ejemplos en la literatura en los que se emplean fibras huecas de cristal fotónico (HCPCF) [Ben05, Rus03] como células de gases y ha quedado patente la magnificación que experimentan los procesos ópticos no lineales en medios gaseosos. En particular, para el caso de estudios espectroscópicos, se ha empleado la espectroscopía de absorción directa y de absorción saturada para diseñar nuevos instrumentos de detección y estándares de frecuencias utilizando como muestra metano, acetileno, amoníaco, etc. [Cub08, Hen05, Tha06].

Por otra parte, en este tipo de fibras se ha explotado también el efecto Raman, tanto espontáneo como estimulado, aunque con un énfasis menor en las aplicaciones espectroscópicas. Casos reseñables de cómo aumenta la eficiencia del efecto Raman estimulado al usar estas fibras son, por ejemplo, la generación de un peine de frecuencias ópticas en el rango 325-2300 nm llevada a cabo por [Cou09] en una HCPCF llena de  $H_2$  usando una combinación de desplazamientos Raman debidos a las transiciones de vibración y rotación. Otro ejemplo es el registro de un espectro *CARS* (de sus siglas en inglés “Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy”) de la rama Q del  $N_2$  aunque de escasa relación señal/ruido y sin resolución de la estructura rotacional [Fed04]. Igualmente, el efecto Raman espontáneo utilizando una fibra HCPCF tanto como célula de gases como colector de la radiación Stokes también se beneficia de un considerable ( $\sim 700$ ) aumento respecto a un sistema clásico de colección a  $90^\circ$ , tal como predijeron y observaron Buric et al. [Bur08] con  $N_2$  a presión atmosférica.

Históricamente, la primera demostración de la espectroscopía Raman estimulada se llevó a cabo en modo continuo (en adelante cw-SRS) [Owy78]. En este trabajo se consiguió para la rama S(2) del  $H_2$  a 25 mbar la más alta resolución obtenida hasta entonces en esas condiciones ( $\Delta\nu < 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) pero muy poca sensibilidad (relación señal/ruido  $\sim 12$ ). Con objeto de mejorar ésta, el mismo grupo desarrolló poco después la técnica cuasi-continua (en adelante cuasi-cw SRS) [McD80], utilizando un amplificador de colorante (bombeado por un láser pulsado de Nd:YAG) con  $\sim 10^2$ - $10^3$  kW de potencia de pico como láser de bombeo y un láser continuo de  $\sim 10^2$  mW de potencia como láser de prueba, obteniéndose una peor resolución ( $\Delta\nu \sim 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ) pero una sensibilidad mucho mayor (relación señal/ruido  $\sim 5600$ ). Esta técnica continúa siendo el mejor

compromiso hasta la fecha entre resolución y sensibilidad para espectroscopía Raman de gases. De acuerdo con Owyong [Owy81], se podría esperar una mejora en la sensibilidad del orden de 4000 al utilizar la técnica cuasi-cw SRS frente a cw-SRS en condiciones típicas de los láseres disponibles.

Este trabajo tiene como propósito demostrar que la Espectroscopía Raman Estimulada de alta resolución se puede beneficiar enormemente de las HCPCFs, permitiendo el uso de láseres continuos de alta pureza espectral y potencia moderada para registrar espectros Raman de alta resolución con una sensibilidad comparable a la conseguida con láseres pulsados. Para ello, se han empleado a modo de ilustración los espectros de las ramas Q de las componentes  $\nu_1$  y  $2\nu_2$  del par del Fermi en el  $\text{CO}_2$  así como de la rama Q de la vibración fundamental en el  $\text{O}_2$ .

## 3.2 ESPECTRO DEL PAR DE FERMI $\nu_1/2\nu_2$ EN EL $\text{CO}_2$

El par  $\nu_1/2\nu_2$  del  $\text{CO}_2$  se considera el ejemplo por excelencia de la resonancia de Fermi, y existen en la literatura numerosos estudios de Espectroscopía Raman Estimulada de él [Bar82, Lav90<sup>a</sup>, Lav90<sup>b</sup>, Lav94, Sai90]. Con objeto de demostrar la mejora en la sensibilidad gracias al uso de una fibra HCPCF, se recurrirá a los mejores datos de la bibliografía y se compararán éstos con los obtenidos en los experimentos realizados en esta Tesis.

### 3.2.1 Rama Q de la componente $\nu_1$

#### *Antecedentes*

El primer espectro que se ha utilizado para probar esta técnica es el de la rama Q de la componente  $\nu_1$  del par de Fermi del  $\text{CO}_2$ , cuyos niveles de energía aparecen descritos en [Her91]. Tal como se indica en [Bar82], la rama vibracional Q, de frecuencia  $1388\text{ cm}^{-1}$ , es muy estrecha, incluso más de lo que cabría esperar de una única línea rotacional aislada a esa presión.

Esto es así debido a tres motivos: el pequeño cambio en la constante rotacional  $B$  entre los niveles vibracionales inferior y superior hace que todas las componentes ro-vibracionales estén apiladas; el efecto “collisional narrowing”, también conocido como “line mixing” o mezclado de líneas, que ocurre cuando la frecuencia de colisión inelástica excede la separación en frecuencia entre las componentes de la rama  $Q$  y que se traduce en una transferencia de intensidad de las líneas rotacionales más débiles hacia las más intensas, resultando en un estrechamiento de la rama  $Q$  [Har08]; y el efecto “motional narrowing”, “diffusional narrowing” o “Dicke narrowing”, también conocido como estrechamiento de Dicke, causado por las colisiones en las que cambia la velocidad, que conducen a la reducción del ensanchamiento Doppler de las líneas aisladas, y que se producen cuando el recorrido libre medio de las moléculas es inferior o del mismo orden que la longitud de onda de la transición [Lav90<sup>b</sup>]. Se trata entonces de una línea estrecha que contiene la intensidad de todas las componentes ro-vibracionales de la rama y de una sección de dispersión Raman relativamente alta, por lo que es una señal muy intensa y, por tanto, muy adecuada para optimizar y/o caracterizar cualquier espectrómetro Raman.

### ***Resultados y discusión***

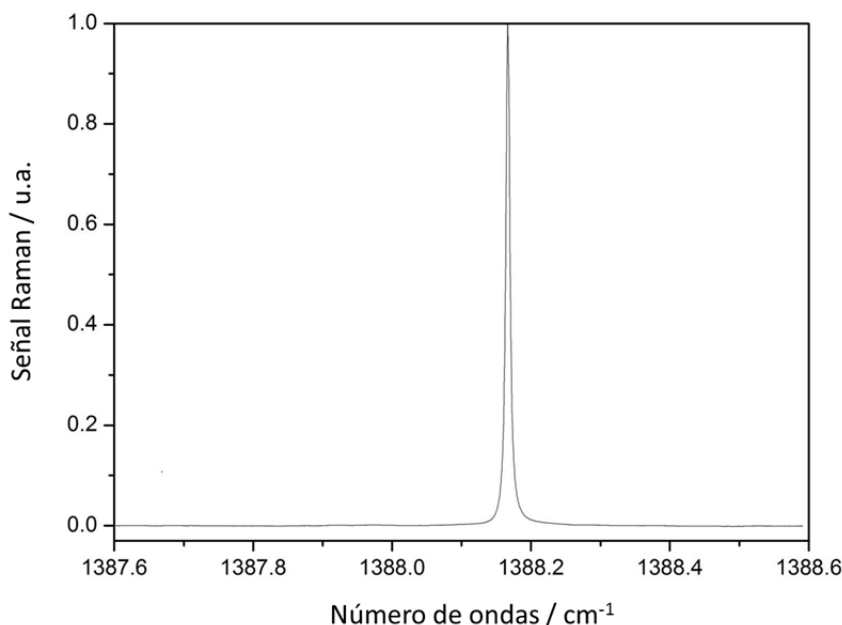
Para realizar este estudio, se ha llenado la fibra con 930 mbar de  $\text{CO}_2$  puro a temperatura ambiente. El registro se ha hecho a una velocidad de barrido de  $0.01 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  con una constante de tiempo en el lock-in de 30 ms. Los láseres de bombeo y prueba antes de la fibra tenían 40 y 4 mW, respectivamente.

En la Figura 3.1 se muestra el espectro obtenido para la rama  $Q$  de la banda  $\nu_1$  en estas condiciones experimentales.

En la Figura 3.2 se muestra este mismo espectro escalado arbitrariamente a 1 en el máximo, junto con una ampliación  $\times 100$  para mostrar la relación S/R. Esta relación es muy alta, con valores que oscilan entre 2500 y 10000 en un intervalo de seis anchos de línea, dependiendo de la zona concreta de la línea base considerada. La anchura espectral (FWHM de sus siglas en inglés “Full Width at High Maximum”) es de  $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . En el espectro se observan unas oscilaciones en el fondo que fluctúan lentamente pero que no se consideran ruido inherente a la técnica (tipo Johnson, de granalla, inevitables ambos), sino más bien debidas a inestabilidad mecánica. Estas oscilaciones no son reproducibles en barridos

consecutivos, su “anchura” es significativamente superior a la de las líneas y en el peor de los casos tienen un valor pico-pico  $\sim 2 \times 10^{-3}$ . Para poder estimar mejor el ruido real estas fluctuaciones se sustraen del fondo, quedando el trazo en azul que se muestra en el centro de la figura, donde se mide un ruido cuadrático medio (rms) de  $\sim 10^{-4}$ . La relación S/R tras la sustracción es de 10000.

Para evaluar la mejora conseguida utilizando la HCPCF como célula de gases, se compara con la Figura 3.3 que muestra esta misma línea registrada con la técnica cw-SRS por Baran et al. [Bar82], ya que en este trabajo se proporciona suficiente información experimental para poder realizar una comparación significativa.

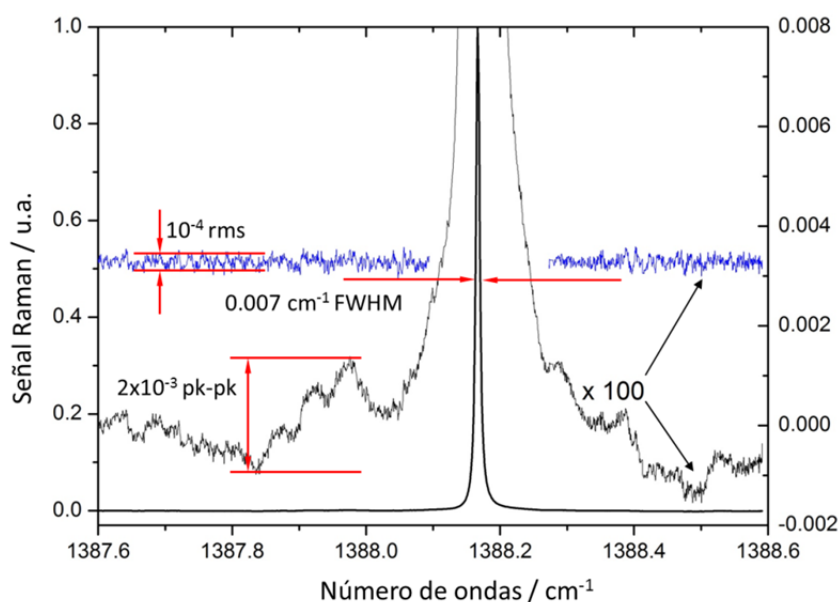


**Figura 3.1:** Espectro SRS de la rama Q de la componente  $\nu_1$  del par de Fermi con 930 mbar de  $\text{CO}_2$  puro en una HCPCF a temperatura ambiente.

Este grupo midió la rama Q a una resolución de 30 MHz con una presión de  $\text{CO}_2$  de 1 atm y a temperatura ambiente. Utilizó una célula multipaso para mejorar la señal en un factor de  $\sim 20$  sobre el régimen de un foco único y, para aumentar aún más la sensibilidad, empleó un método de



detección basado en la polarización. Ellos consiguieron una  $S/R = 200$  utilizando una potencia del láser de bombeo y de prueba de 200 mW y 0.4 mW, respectivamente (frente a los  $\sim 40$  mW y  $\sim 4$  mW empleados en este estudio) con una constante de tiempo de 1 s frente a los 30 ms empleados aquí. Con todos estos datos y teniendo en cuenta la dependencia del ruido con la raíz cuadrada del ancho de banda de la detección y la diferencia de potencia entre los láseres de bombeo, se puede deducir que en esta Tesis se ha conseguido una sensibilidad  $\sim 1400$  veces mayor que la conseguida en [Bar82]<sup>3</sup>.

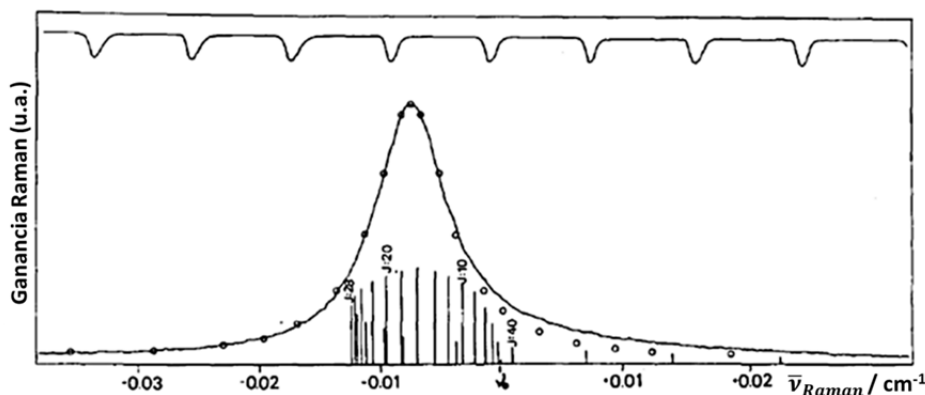


**Figura 3.2:** Mismo espectro de Figura 3.1 donde los dos trazos superiores se han ampliado  $\times 100$ . El trazo central (en azul) muestra el nivel de ruido tras la sustracción del fondo que varía lentamente y ha sido compensado para mayor claridad (adaptada de Figura 2 de [Dom13<sup>b</sup>]).

<sup>3</sup> Aunque se trata de una apreciación difícilmente objetivable, el laboratorio del profesor W. J. Jones en Aberystwyth ha sido una referencia mundial en el campo de la espectroscopía no lineal y, a pesar de que en la actualidad ya no está operativo, sus resultados son una referencia totalmente fiable con la que comparar los de esta Tesis.

Además, si se tiene en cuenta la ganancia  $\times 20$  conseguida por Baran et al. gracias a la célula multipaso, entonces la mejora en la sensibilidad sobre la técnica cw-SRS con un foco único utilizando una fibra HCPCF de 1 m como célula es de  $\times 28000$ .

En [Bar82] no se menciona la presencia de fluctuaciones del fondo. No obstante, por los motivos expuestos más arriba la relación S/R de 10000 alcanzada en esta Tesis se considera una buena estimación para comparar la sensibilidad de ambas técnicas.



**Figura 3.3:** Adaptada de la Figura 2 de [Bar82]. Las posiciones calculadas y las intensidades relativas de las transiciones rotacionales individuales se indican en la parte inferior del espectro. Los círculos muestran los puntos de una curva tipo Lorentziana ajustada con  $\text{FWHM} = 0.0076 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.2 Rama Q de la componente $2\nu_2$

#### *Antecedentes*

La estructura de esta rama Q es bastante distinta de la de la componente  $\nu_1$ , debido a que la diferencia entre los valores de la constante rotacional B para cada nivel es suficiente para permitir que las componentes ro-vibracionales individuales se resuelvan. Se ha elegido la resolución de la

estructura rotacional en una rama Q para poner de manifiesto que la técnica realmente es de aplicación en espectroscopía de alta resolución.

Esta rama, cuya frecuencia es  $1285\text{ cm}^{-1}$ , fue medida por Saintloup et al. [Sai90] con la técnica cuasi-cw SRS y una célula multipaso con la que consiguieron un incremento de x24 en la sensibilidad con 28 mbar de  $\text{CO}_2$ . En este caso, los autores no proporcionan información sobre el tiempo total de registro, el número de promedios, las energías por pulso, etc., por lo que la comparación cuantitativa no es posible “a priori”. Sin embargo, se intentará comparar utilizando la información proporcionada respecto a la configuración de paso único en dicho trabajo y la abultada experiencia previa existente con la técnica cuasi-cw en el departamento de Física Molecular del IEM [San92].

## ***Resultados y discusión***

Para realizar este estudio, se ha llenado la fibra con 29 mbar de  $\text{CO}_2$  puro a temperatura ambiente. El registro se ha hecho a una velocidad de barrido de  $0.01\text{ cm}^{-1}\text{ s}^{-1}$  con una constante de tiempo en el lock-in de 30 ms. Los láseres de bombeo y prueba antes de la fibra tenían 40 y 4 mW, respectivamente.

En la Figura 3.4 se muestra el espectro de la rama Q de la banda  $2\nu_2$  del  $\text{CO}_2$ . Como se ha indicado arriba, la estructura de esta rama Q es muy diferente de la de la otra componente del par resonante de Fermi. La sección eficaz Raman para esta rama es similar a la de  $\nu_1$ , dando lugar a intensidades de pico bastante inferiores al repartirse la intensidad entre un número mayor de líneas en el espectro. En este caso se ha reducido la presión a 29 mbar para disminuir el ensanchamiento por presión y probar la capacidad de la técnica como herramienta espectroscópica de alta resolución. El espectro mostrado es el resultado de 16 promedios de barridos consecutivos de 100 s cada uno con una constante de tiempo de 30 ms.

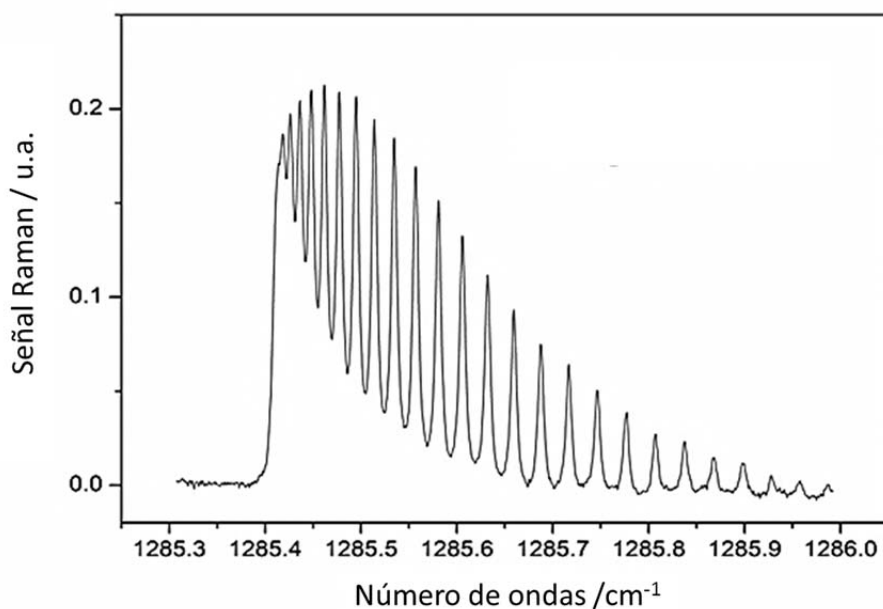
En este caso se ha comparado con el espectro de la Figura 3.5, adaptada de la Figura 6 de [Sai90]<sup>4</sup>. En la parte inferior (b), se muestra el espectro de esta línea registrado en modo cuasi-continuo con una célula

---

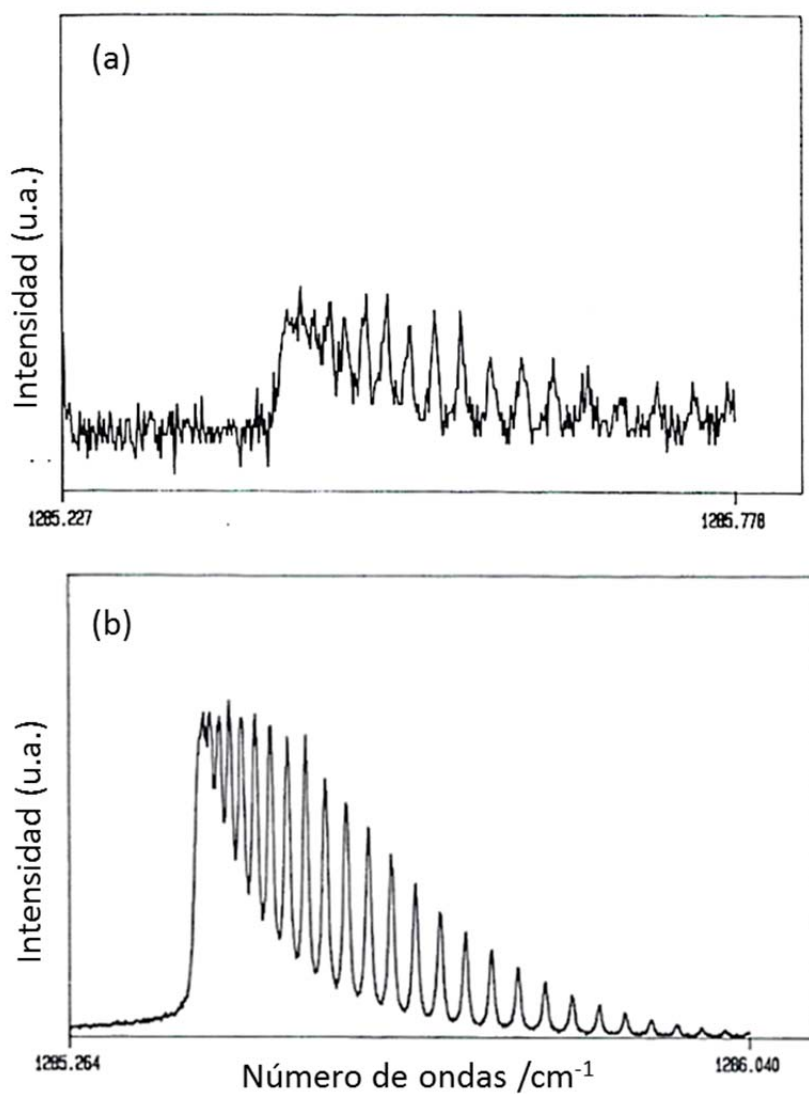
<sup>4</sup> Al igual que ocurre con Baran et al., el laboratorio de Saintloup et al. en Dijon ha sido una referencia a nivel mundial, por lo que se considera que la comparación entre sus resultados y los de esta Tesis es significativa.

multipaso, con la que consiguieron un aumento de la sensibilidad  $\times 24$  respecto al foco único. Como se ha mencionado antes, la falta de información experimental en ese trabajo dificulta la comparación directa. Sin embargo, según la experiencia previa de nuestro grupo con la técnica cuasi-continua [San92], es habitual realizar un promedio exponencial de 10 disparos con una tasa de repetición del láser de bombeo de 10 Hz y una velocidad de barrido de  $0.001 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , por lo que el tiempo total de registro en ambos estudios es similar. Aunque la comparación cuantitativa no es sencilla, se puede afirmar que las relaciones S/R son cuando menos muy similares, y que el espectro de la Figura 3.4 tiene un perfil de intensidad más suave.

Además, si se compara con el espectro de la Figura 3.5 (a), obtenido en modo cuasi-continuo y configuración de paso único, la mejora de la sensibilidad en el presente trabajo es mucho más espectacular, incluso con un láser de bombeo pulsado.



**Figura 3.4:** Espectro SRS de la rama Q de la componente  $2\nu_2$  del par de Fermi con 29 mbar de  $\text{CO}_2$ . La constante de tiempo es 30 ms, 16 promedios a  $0.01 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (adaptada de Figura 3 de [Dom13<sup>b</sup>]).



**Figura 3.5:** Adaptada de la Figura 6 de [Sai90]. En la parte superior **(a)**, el espectro de la rama Q de la banda  $2\nu_2$  del CO<sub>2</sub> a 28 mbar obtenido en modo cuasi-continuo y configuración de paso único. En la parte inferior **(b)** obtenido con la misma técnica y una célula multipaso.

En los estudios de ambas componentes del par de Fermi del  $\text{CO}_2$  a 300 K, las anchuras de línea observadas (FWHM) en los espectros son la suma de varias contribuciones:

1. La función de aparato o anchura de línea combinada de ambos láseres, dominada por la del láser de colorante:  $\sqrt{\Delta v_{Ar+}^2 + \Delta v_{Dye}^2} = \sqrt{1^2 + 3^2} \text{ MHz} \sim 3 \text{ MHz} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$ .
2. La contribución de la molécula de estudio, formada a su vez por la anchura Doppler y por el ensanchamiento por presión. La anchura Doppler depende de la frecuencia de la transición molecular, la masa de la molécula y la temperatura. Para el  $\text{CO}_2$  a  $1285 \text{ cm}^{-1}$ :  $\Delta v_{Doppler} = 73 \text{ MHz} (2.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1})$ . El ensanchamiento por presión contribuye con una componente Lorentziana de anchura proporcional a la presión; para el  $\text{CO}_2$  a 29 mbar un valor medio para las líneas de bajo J es:  $\Delta v_{Presión} = 100 \text{ MHz} (6.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1})$  [Sai90].
3. La contribución del ensanchamiento por tiempo de tránsito. Asumiendo un perfil Gaussiano para ambos láseres con un diámetro al que la potencia en el modo fundamental cae a  $1/e^2$  ("mode field diameter",  $d_{mf}$ ) se puede aproximar para el  $\text{CO}_2$  en estas condiciones que:  $\Delta v_{tt} \approx 0.75 \bar{\nu} / d_{mf} = 72 \text{ MHz} (2.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1})$ .

Un rápido análisis del espectro de la Figura 3.4 arroja líneas de perfil Lorentziano con anchuras de línea FWHM  $\sim 0.007 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual evidencia que el ensanchamiento por presión domina la resolución espectral en este caso concreto.

Como el ensanchamiento por presión se puede reducir trabajando a presiones inferiores, y las anchuras de línea de los láseres no suponen una contribución apreciable, puede concluirse que son el ensanchamiento Doppler y el producido por el tiempo de tránsito los que limitan la resolución espectral que se puede alcanzar con esta configuración. Dado que ambos efectos tienen la misma dependencia con la masa molecular y con la temperatura, sólo el uso de fibras con un núcleo de mayor diámetro podría disminuir el ensanchamiento por tiempo de tránsito hasta que la resolución alcance el límite Doppler.

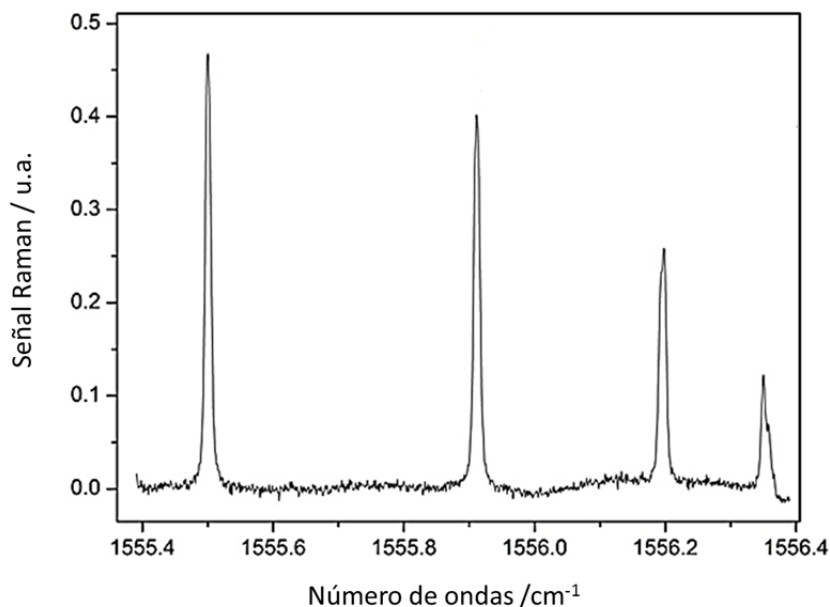
### 3.3 ESPECTRO DE LA RAMA Q EN EL O<sub>2</sub>

#### *Antecedentes*

La rama Q del O<sub>2</sub> en la banda fundamental (1555 cm<sup>-1</sup>) ha sido estudiada entre otros autores por Edwards et al., Hill et al., Loete y Berger y Rouille et al. [Edw81, Hil83, Loc77, Rou92], siendo estos últimos quienes consiguieron resolverla por primera vez y dedujeron las frecuencias vibracionales y los cambios en las constantes rotacionales. Haciendo uso de la técnica cuasi-cw con un láser pulsado (bombeo) a una potencia ~ 350 kW y uno continuo (prueba) a una potencia ~ 100 mW, utilizaron una célula multipaso (25 pasos alcanzados en el experimento) con 400 mbar de O<sub>2</sub> a temperatura ambiente.

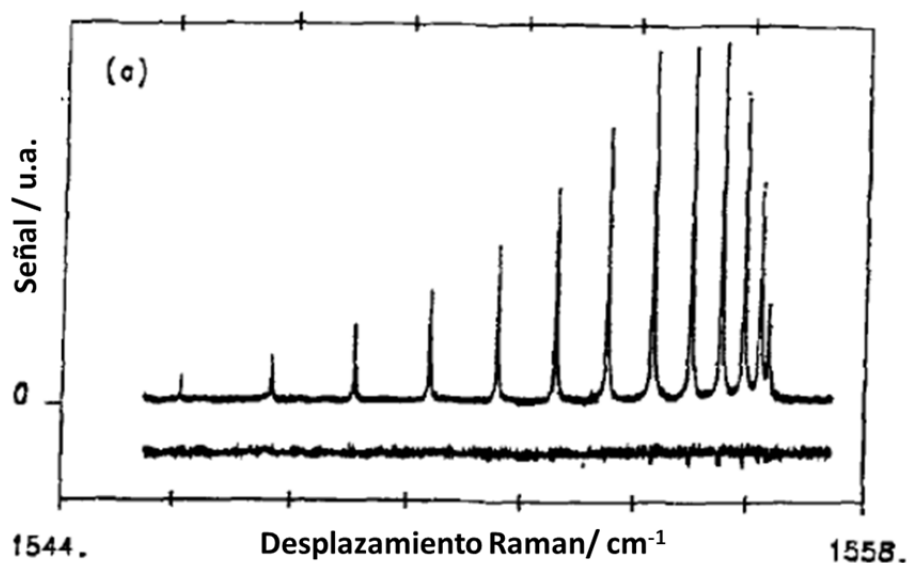
#### *Resultados y discusión*

En la Figura 3.6 se muestra el espectro Raman de la rama Q del <sup>16</sup>O<sub>2</sub> a 1555 cm<sup>-1</sup> obtenido en este trabajo con 52 mbar a temperatura ambiente. Este espectro es el resultado de 20 promedios a una velocidad de promedio de 0.1 cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> con 30 ms de constante de tiempo.



**Figura 3.6:** Espectro SRS de la rama Q con 52 mbar de <sup>16</sup>O<sub>2</sub> a temperatura ambiente. La constante de tiempo es 3 ms, 20 promedios a 0.1 cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

En este caso la comparación con los resultados obtenidos por Rouillé et al. es únicamente cualitativa, ya que ellos trabajaron con 400 mbar y el espectro de la Figura 3.7 (adaptada de la Figura 3 de [Rou92]) está claramente menos resuelto porque las líneas se han ensanchado por presión.



**Figura 3.7:** Adaptada de la Figura 3 de [Rou92]. Espectro de la rama Q del O<sub>2</sub> a 400 mbar y 295 atm con la técnica casi-cw SRS.



## 3.4 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO

### *Conclusiones*

- Se ha demostrado una nueva técnica experimental que mejora notablemente la sensibilidad de los experimentos de espectroscopía Raman llevados a cabo en una célula de gases.
- Se ha comprobado que el uso de una fibra de cristal fotónico y núcleo hueco como célula de muestra en espectroscopía Raman Estimulada de alta resolución en modo continuo puede procurar un aumento de la sensibilidad del orden de 28500 sobre esta misma técnica en un único paso y de  $\sim 1500$  sobre una configuración multipaso.
- Adicionalmente, la resolución y sensibilidad alcanzadas son equiparables a las que se obtendrían en modo cuasi-continuo con una célula multipaso. Las ventajas frente a esta técnica son múltiples:
  - Un dispositivo experimental mucho más sencillo y económico con dos láseres continuos que operan a baja potencia frente al modo cuasi-continuo en el que, además, se necesita un láser pulsado de inyección de alta energía para bombear un amplificador de colorante pulsado en múltiples etapas y así obtener pulsos sintonizables con anchura de línea cercana al límite por transformada de Fourier y suficiente energía.
  - Ausencia de efecto Stark AC debido a la interacción del campo eléctrico del láser de bombeo con los niveles de energía de la molécula, evitando así el consecuente desplazamiento y ensanchamiento de línea.
  - Mayor precisión en la escala de frecuencias gracias a la ausencia de “chirping” o cambio en la frecuencia producido en el proceso de amplificación del láser continuo de colorante.
  - En el modo cuasi-continuo se necesitan ópticas con elevado umbral de daño inducido por láser.
  - La electrónica del modo cuasi-continuo es algo más compleja, pues se necesita un fotodiodo/amplificador de ancho de banda elevado, un control del tiempo entre los pulsos del láser de bombeo y la

apertura mecánica o sincronización del láser de prueba y un esquema de disparos más elaborado del amplificador tipo “boxcar” para manejar el “jitter” en el tiempo de acumulación del láser de bombeo.

No obstante, también existen inconvenientes: el acoplamiento de la fibra es muy complejo y su manejo bastante delicado, la combinación de los láseres disponibles en el laboratorio y esta fibra en concreto sólo permite cubrir el rango  $1000\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ , y la sensibilidad aún es mejorable, si se compara con el valor de  $\sim 4000$  predicho por Owyong [Owy81].

- La eficiencia de acoplamiento del haz de bombeo limita la repetibilidad de los experimentos en cuanto a las intensidades, ya que puede variar de un día a otro un 25%, y cuya compensación aún no se ha conseguido. De los barridos individuales promediados para obtener el espectro de la Figura 3.4, se ha podido comprobar que la escala de frecuencia es reproducible  $\geq 10\text{ MHz}$  de precisión de las especificaciones del lambdámetro.
- Con la técnica cw-SRS en este montaje experimental y aceptando un  $\sim 50\%$  de pérdidas por transmisión en la fibra, la ventana de transmisión para 1 m de esta HCPCF es  $\sim 560\text{-}486\text{ nm}$  ( $\sim 17860\text{-}20120\text{ cm}^{-1}$ ). Esto significa que si se utilizan las distintas líneas del láser de  $\text{Ar}^+$  (514, 496 y 488 nm) y la Rodamina 110 como colorante, se puede acceder fácilmente a frecuencias Raman entre  $1000\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ . Evidentemente, con otros láseres y fibras no disponibles para esta Tesis, este rango de frecuencias se puede extender. De esta manera, el límite inferior de frecuencia que se podría conseguir es de  $0\text{ cm}^{-1}$  (en términos prácticos, desplazamientos Raman muy pequeños) para láseres con una diferencia de frecuencia muy pequeña, mientras que el límite superior estará limitado por el ancho de banda relativamente pequeño de este tipo de fibras.

### *Perspectivas de futuro*

Las perspectivas de futuro dependerán de las mejoras que se puedan realizar. A saber:

- Una fibra de mayor longitud (hasta 2-3 m).
- Un acoplamiento de la luz en la fibra mejor y más eficiente, por ejemplo empalmando una fibra óptica convencional al extremo de la entrada de la HCPCF con objeto de mejorar la inyección (a expensas de unos tiempos más largos de llenado y evacuación de la fibra).
- Una fibra tipo Kagomé [Cou06] con ventanas de transmisión más anchas, tiene pérdidas relativamente pequeñas en todo el visible, lo que permitiría alcanzar desplazamientos Raman mayores, y un mayor diámetro del núcleo (20  $\mu\text{m}$ ), lo que disminuiría el ensanchamiento por tiempo de tránsito, además de bajo acoplamiento de modos superficiales y baja dispersión cromática.
- Aumentar la potencia del láser continuo de bombeo e incluso probar la técnica en aproximación cuasi-continua.
- Probar diferentes combinaciones láser/fibra, por ejemplo con un oscilador óptico paramétrico o una combinación de un láser Titanio-zafiro y un láser de diodo de cavidad externa.

Entre las perspectivas de futuro cabe destacar:

- Trabajar con presiones mayores para estudiar efectos colisionales.
- Espectroscopía Raman de transiciones rotacionales puras.
- Detección con cantidades mínimas de muestra.
- Planear o estudiar las posibilidades de desarrollar sensores portátiles de gases basados en el efecto Raman.



CAPÍTULO 4:  
ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA  
DEL  $\text{NH}_3\text{D}^+$



## 4.1 MOTIVACIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVO

Los iones moleculares son muy relevantes en la química del medio interestelar (en adelante ISM por sus siglas de “InterStellar Medium”) en fase gas a baja temperatura a pesar de que sus concentraciones en este medio son inferiores en varios órdenes de magnitud a los de las moléculas neutras [Lar12, Pet07, Sno08]. Esto es debido a que las reacciones ion-molécula suelen transcurrir sin barrera de energía y con constantes de velocidad altas [Her01, Her73, Wat73].

Gran parte de los cationes detectados en el ISM hasta la fecha [Lar12, Pet07] son derivados protonados de pequeñas moléculas que se pueden formar en cadenas de procesos de transferencia de protones ( $AH^+ + B \rightarrow BH^+ + A$ ), involucrando a moléculas con diversas afinidades protónicas [Bur70, Car12<sup>b</sup>, Car13]. Estos procesos son muy eficientes debido a que tienen constantes de velocidad altas y dan lugar a reacción en cada colisión. De entre las moléculas ligeras más frecuentes en el ISM ( $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) el  $\text{NH}_3$  es la que posee la afinidad protónica más alta ( $853 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) de forma que el  $\text{NH}_4^+$ , una vez generado, será muy estable y no tenderá a transferir un protón a las especies más abundantes. De hecho, los modelos astroquímicos predicen que el  $\text{NH}_4^+$  es el ion dominante en ciertos entornos astronómicos “cálidos” (por ejemplo, “hot cores”) con  $T > 100 \text{ K}$ , donde el  $\text{NH}_3$ , que se supone congelado en su mayor parte en la superficie de granos interestelares a temperaturas inferiores a  $100 \text{ K}$ , se desorbe de éstos y participa en las reacciones químicas ion-molécula en fase gas [Aik11, Har10, Rod03]. A pesar de que su concentración aumenta debido a dicha desorción, es necesario resaltar que el  $\text{NH}_3$  representa siempre una fracción pequeña del conjunto de especies neutras. Por otro lado, el  $\text{NH}_4^+$  es también el ion dominante en los plasmas fríos de laboratorio que contienen pequeñas fracciones de  $\text{NH}_3$ , como se ha demostrado experimentalmente [Car11, Car13].

Mas la importancia del  $\text{NH}_4^+$  no se limita a entornos cálidos, sino que se asume también que juega un papel clave en la formación de  $\text{NH}_3$  en fase gas a baja temperatura en nubes frías [Nej90]. En este caso, la ruta sugerida para su formación es una primera reacción entre  $\text{N}^+$  y  $\text{H}_2$  para dar  $\text{NH}^+$  ( $\text{N}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H}$ ) y las ulteriores etapas de hidrogenación hasta la formación de  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{NH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_2^+ + \text{H}$ ,  $\text{NH}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H}$ ,  $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}$ ). Éste, a su vez, se transforma en  $\text{NH}_3$

por colisión con electrones a través de reacciones de neutralización disociativa ( $NH_4^+ + e^- \rightarrow NH_3 + H$ ).

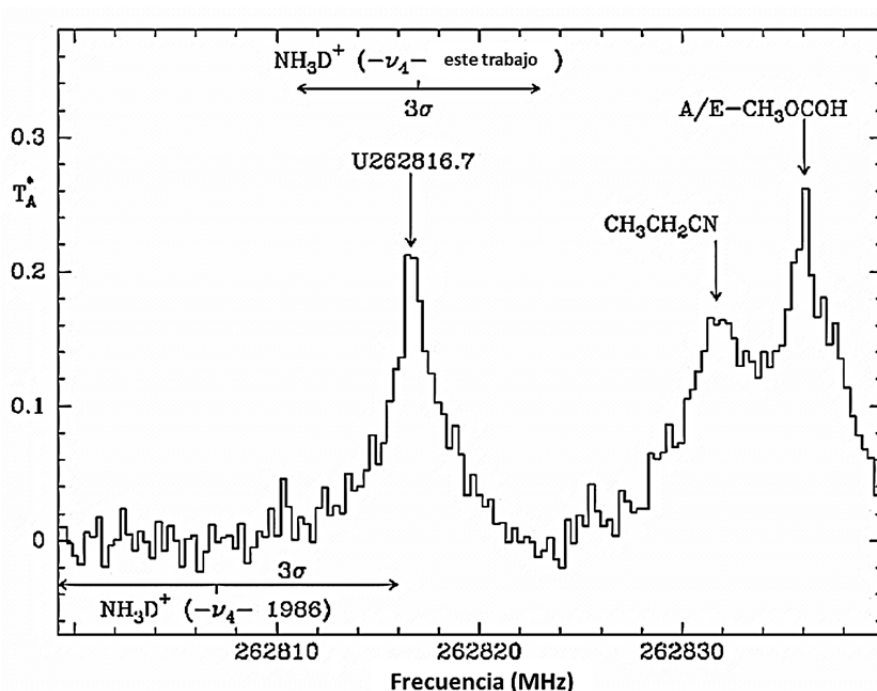
En resumen, la gran estabilidad química en fase gas del  $NH_4^+$  indica que podrían formarse relativamente grandes concentraciones de este ion en diferentes entornos astronómicos y, dada su importancia en la química del  $N_2$  en el espacio, constituye un claro objetivo en las búsquedas astronómicas. No obstante, no había sido detectado en el ISM debido a que no puede ser observado mediante radiotelescopios al tratarse de una molécula de simetría esférica ( $T_d$ ) y carecer por ello de momento dipolar permanente. Sin embargo, sus variantes parcialmente deuteradas sí tienen un pequeño momento dipolar, y pueden ser usadas como indicadores de su existencia. De hecho, se han observado algunas moléculas de amoníaco deuterado ( $NH_2D$ ,  $NHD_2$  y  $ND_3$ ) en nubes densas, donde el fraccionamiento conduce a un aumento del contenido en deuterio [Rou05] y, en particular, en la nube fría pre-estelar B1-bS se han detectado numerosos isotopólogos conteniendo  $^{15}N$  y  $D$  del  $NH_3$  y el  $N_2H^+$  ( $^{14}NH_3$ ,  $^{15}NH_3$ ,  $^{14}NH_2D$ ,  $^{15}NH_2D$ ,  $^{14}ND_2H$ ,  $^{14}ND_3$ ,  $^{14}N^{14}NH^+$ ,  $^{14}N^{14}ND^+$ ,  $^{15}N^{14}NH^+$ ,  $^{14}N^{15}NH^+$ ) [Lis02].

A nivel experimental, en tanto que la espectroscopía vibracional del ion  $NH_4^+$  ha sido ampliamente estudiada [Cro87, Par96, Sch83, Sch84], las medidas directas de sus variantes deuteradas son más bien escasas, existiendo de un lado estudios más exhaustivos para los iones  $ND_4^+$  y  $NH_3D^+$  [Cro87] y [Nak86] y, de otro, únicamente estudios preliminares para los iones  $NH_2D_2^+$  y  $NHD_3^+$  [Cha14]. En el caso concreto del ion amonio monodeuterado,  $NH_3D^+$ , de simetría  $C_{3v}$  y pequeño momento dipolar (0.26 D) no hay espectros rotacionales publicados hasta la fecha. En cambio, Nakanaga y Amano [Nak86] realizaron medidas espectroscópicas de alta resolución de la banda  $\nu_4$  en el infrarrojo con las que obtuvieron las constantes moleculares que les permitieron predecir una frecuencia de  $262807 \pm 9$  MHz ( $\pm 3\sigma$ ) para la transición rotacional pura  $1_0-0_0$ .

Recientemente, un equipo de astrofísicos utilizando el radiotelescopio de 30 m de Pico Veleta (IRAM) ha realizado una exploración [Ter10] en la región de formación de estrellas masivas Orión-IRc2 registrando aproximadamente 8000 líneas de emisión y que ha permitido identificar numerosas especies moleculares. Una de estas líneas, aparece a 262816.7 MHz, frecuencia que excede muy ligeramente la incertidumbre  $3\sigma$  del valor predicho por Nakanaga y Amano [Nak86], y con una anchura parecida a la de las líneas observadas para el  $NH_2D$  en esos



mismos datos [Cer13]. Esa línea, etiquetada en la Figura 4.1 como U262816.7 (siendo U la abreviatura de “unknown”), no coincidía con ninguna de las especies conocidas en Orión [Ter10] y parecía que podía corresponder al  $\text{NH}_3\text{D}^+$ . No obstante, con unas 3600 líneas aún sin identificar y careciendo de medidas de laboratorio más precisas de frecuencias, su asignación sería poco más que una especulación.

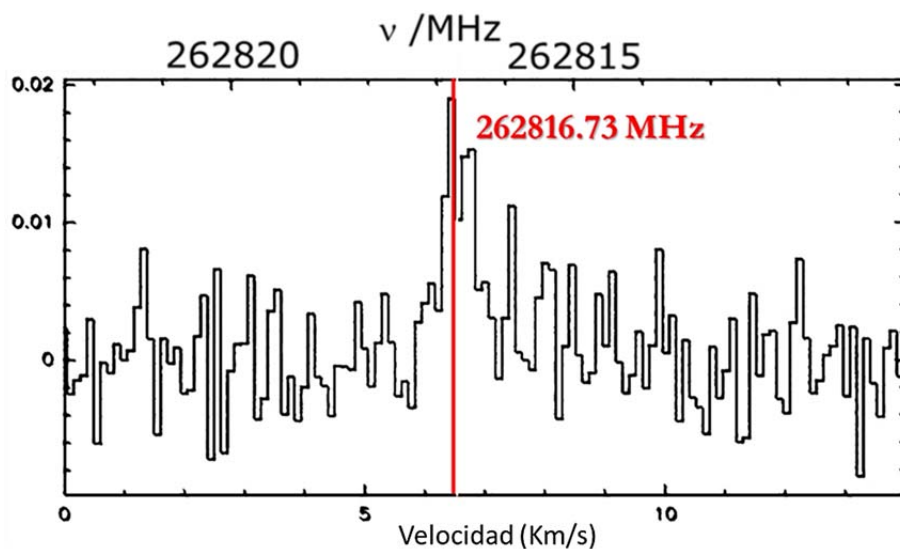


**Figura 4.1:** Espectro observado hacia Orion-IRc2 en torno a la frecuencia esperada de la línea  $1_0-0_0$  del ion  $\text{NH}_3\text{D}^+$  (adaptada de Figura 1 de [Cer13]). Se muestra la identificación de todas las líneas registradas en ese rango de frecuencias. Se indican las frecuencias predichas junto con su barra de error  $3\sigma$  tanto por Nakanaga y Amano [Nak86] como por el trabajo realizado en esta

Esto motivó una segunda observación hacia la nube fría pre-estelar B1-bS, donde se encontró una línea estrecha y aislada (la única en 3.8 GHz) justo a la misma frecuencia:  $262816.73 \pm 0.1$  MHz. La temperatura cinética de la nube es de  $\approx 12$  K, por lo que la densidad de líneas esperada a esa frecuencia es bastante baja. Asimismo, observaciones previas indican que sólo especies ligeras tienen una emisión significativa a esas frecuencias,

concordando esto con la posibilidad de que la línea detectada correspondiera al  $\text{NH}_3\text{D}^+$ . En la Figura 4.2 se muestra el espectro registrado en [Cer13], bastante ruidoso a pesar de las 50.8 h totales de observación. El doble pico que se observa podría ser debido a la estructura hiperfina pero está dentro del ruido de los datos. Debido a la posición central del átomo de nitrógeno en el amonio, el campo eléctrico sobre el núcleo es prácticamente cero, por lo que la constante de acoplamiento cuadrupolar del núcleo de nitrógeno debe ser insignificante. El átomo de deuterio, con  $\text{spin} = 1$ , podría introducir cierto desdoblamiento en la estructura hiperfina, pero su momento cuadrupolar se espera que sea también muy pequeño.

La densidad de las líneas en la nube B1-bS es baja a tan altas frecuencias y la concordancia entre la frecuencia de la línea observada con las predicciones de [Nak86] es bastante buena. Sin embargo, una asignación taxativa depende necesariamente de la determinación más precisa de las constantes rotacionales del  $\text{NH}_3\text{D}^+$  a partir de datos de laboratorio.



**Figura 4.2:** Espectro observado hacia B1-bS a la frecuencia esperada (línea roja) para la transición rotacional pura  $1_0-0_0$  (adaptada de Figura 2 de [Cer13]).

El objetivo de este trabajo consiste, por tanto, en refinar las medidas espectroscópicas previas [Nak86] de la banda  $\nu_4$  en el infrarrojo del  $\text{NH}_3\text{D}^+$  con el fin de constreñir la frecuencia de la transición rotacional pura  $1_0-0_0$  y respaldar así la asignación de la línea de emisión observada a 262816.7 MHz a esta especie. Ese refinamiento se traduce en obtener nuevos datos de la banda  $\nu_4$  y mejorar la precisión y exactitud de las frecuencias de los ya existentes.

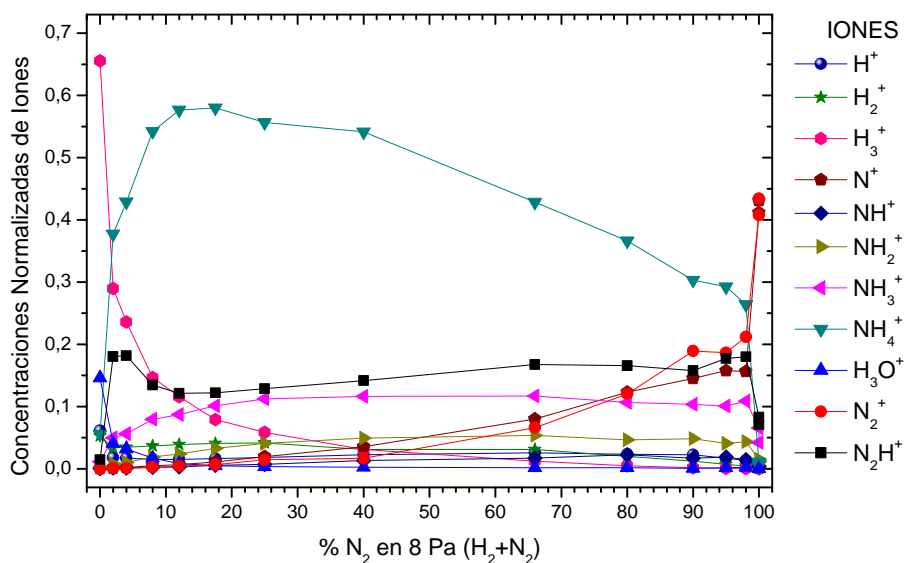
## 4.2 ESTUDIOS CINÉTICOS PREVIOS

Con objeto de determinar las condiciones de trabajo en la célula de descarga de cátodo hueco, empleada en esta Tesis por primera vez para el estudio espectroscópico de iones, se han realizado pruebas en el reactor de cátodo hueco del Laboratorio de Plasmas Fríos del IEM descrito anteriormente.

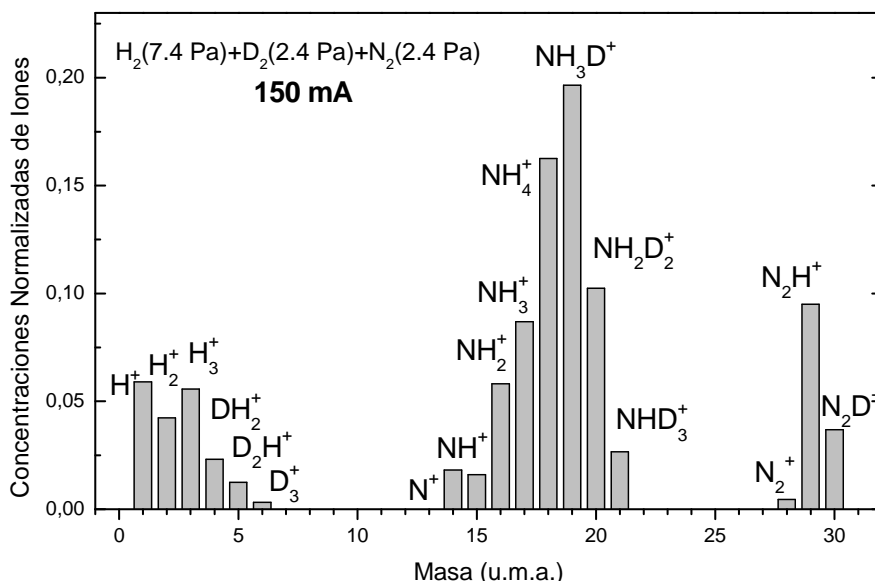
Aunque en este trabajo no se han medido directamente las concentraciones iónicas, estudios cinéticos previos y medidas con sonda de Langmuir en este laboratorio en descargas de cátodo hueco de mezclas  $\text{H}_2/\text{N}_2$  comparables a ésta [Car11, Car13], muestran que las distribuciones de iones en esta célula deben estar dominadas por el ion  $\text{NH}_4^+$ , con pequeñas concentraciones de  $\text{N}_2\text{H}^+$  y  $\text{H}_3^+$  (y sus variantes deuteradas), y que las densidades de iones serán del orden de  $(1-5) \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , con temperaturas electrónicas de  $\sim 3.0 \pm 0.5 \text{ eV}$ . Los valores de la densidad de iones en el plasma se estiman a partir de la densidad electrónica medida con sondas de Langmuir, y del flujo de electrones a la pared, medido mediante espectrometría de masas. Las concentraciones de  $\text{NH}_3\text{D}^+$  se estiman del orden de  $10^9$ - $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .

La Figura 4.3 muestra, para uno de estos estudios, la distribución de iones medida en una descarga de cátodo hueco de una mezcla de  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  a 8 Pa y 150 mA con proporción variable de  $\text{N}_2$  de 0 a 100%. En ella se observa que el ion  $\text{NH}_4^+$  es el que predomina en casi todo el rango de proporciones de  $\text{N}_2$ , correspondiendo el máximo de abundancia para el  $\text{NH}_4^+$  a la proporción estequiométrica de 20% de  $\text{N}_2$ .

También se han hecho pruebas de descargas de cátodo hueco de mezclas de  $\text{H}_2$  (60%) +  $\text{D}_2$  (20%) +  $\text{N}_2$  (20%) a una presión total  $\sim 12$  Pa y distinta intensidad de corriente. La Figura 4.4 muestra la distribución de iones para una de estas mezclas, en la que, para esta proporción de reactivos, prevalece el ion  $\text{NH}_3\text{D}^+$  seguido del  $\text{NH}_4^+$ . Se ha comprobado que al aumentar la intensidad de corriente aumenta la concentración del ion  $\text{NH}_3\text{D}^+$  pero también lo hace el ruido de fondo, por lo que se escogió un valor de compromiso para las medidas espectroscópicas.



**Figura 4.3:** Distribución de iones en una descarga de cátodo hueco de una mezcla de  $(\text{H}_2 + \text{N}_2)$  a 8 Pa y 150 mA con proporción variable de  $\text{N}_2$ .



**Figura 4.4:** Distribución de iones frente a la masa en una descarga de cátodo hueco de una mezcla de  $\text{H}_2$  (7.4 Pa) +  $\text{D}_2$  (2.4 Pa) +  $\text{N}_2$  (2.4 Pa) a 150 mA.

## 4.3 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Inicialmente se utilizaron como precursores de las descargas en la célula multipaso para absorción infrarroja mezclas de  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{D}_2$  como las descritas en el subapartado anterior pero, tras múltiples pruebas en las que se variaron las proporciones de estos gases y su velocidad de flujo, la presión total, la corriente de la descarga y las frecuencias de modulación, fueron sustituidas por mezclas de  $\text{NH}_3$  y  $\text{D}_2$  con las que, en la práctica, se consiguieron mejores señales para el ion  $\text{NH}_3\text{D}^+$ . Este hecho se estudiará en el futuro en el Laboratorio de Plasmas Fríos mediante el desarrollo de un nuevo modelo cinético en el que se revisen las constantes de reacción en pared. Las proporciones de los gases en la mezcla, la velocidad de flujo y la presión total se han optimizado para maximizar la concentración de  $\text{NH}_3\text{D}^+$ .

Se ha trabajado con una mezcla de 32 Pa (0.32 mbar) de  $\text{NH}_3$  y  $\text{D}_2$  al 37% y 63%, respectivamente, como gas precursor. Los flujos de los gases, medidos con rotámetros a presión absoluta de entrada de  $5 \times 10^4$  Pa (500

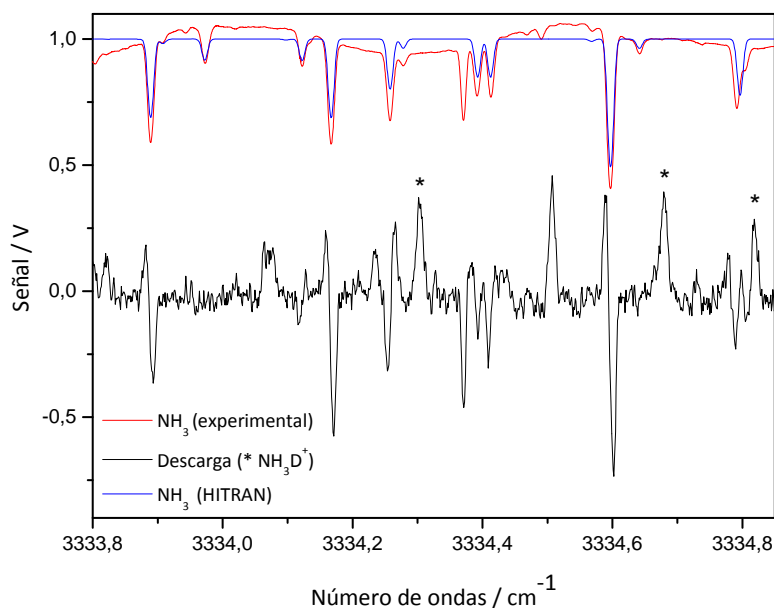
mbar), han sido de 15 ml/min y 30 ml/min para  $\text{NH}_3$  y  $\text{D}_2$ , respectivamente. La mayor parte del  $\text{NH}_3$  inicial al encender la descarga se disocia y se recombina en la pared para dar  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ , por lo que se observa un aumento de la presión total hasta  $\sim 46$  Pa ( $\sim 0.46$  mbar).

Para la generación de radiación infrarroja se ha empleado como disolución de colorante una mezcla de Rodamina B (Rh B) y Rodamina 101 (Rodamina-640 o Rh101) en Etilenglicol (0.566 g/l de Rh B + 0.21 g/l de Rh 101). Experimentalmente, el máximo de eficiencia de la disolución se encuentra a  $\sim 15929$   $\text{cm}^{-1}$  (628 nm) y los límites de frecuencia alcanzados son  $15400$   $\text{cm}^{-1}$  (649 nm) y  $16200$   $\text{cm}^{-1}$  (617 nm). El mezclado de la línea de 514 nm del láser de  $\text{Ar}^+$  y el láser de colorante operando con esta disolución permite sintonizar el infrarrojo en un rango de frecuencias de 3230-4030  $\text{cm}^{-1}$ . Un valor aproximado de la temperatura de ajuste de fase en el cristal de  $\text{LiNbO}_3$  se ha extraído de [Ama88], aunque se ha optimizado posteriormente maximizando la señal infrarroja.

El haz infrarrojo atraviesa la célula multipaso 12 veces, proporcionando una longitud efectiva de absorción de 9 m en la descarga. Este haz se modula en amplitud mediante la modulación del láser de colorante a 14.2 kHz, mientras que la descarga se modula a 5.5 kHz. La detección en fase de la señal infrarroja se realiza a la suma de ambas frecuencias, 19.7 kHz. La constante de tiempo utilizada ha sido 100 ms con una pendiente de caída de 12 dB /octava. El barrido del láser de colorante se realiza a una velocidad de  $0.005$   $\text{cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Cada línea se ha registrado 10 veces y los resultados se han ordenado y agrupado en frecuencias cada  $0.001$   $\text{cm}^{-1}$ , promediándose todos los puntos en cada intervalo de frecuencias. Las condiciones típicas de descarga han sido 200 mA y 400 V rms.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la frecuencia de modulación de la descarga se ha elegido relativamente alta para favorecer la detección del ion  $\text{NH}_3\text{D}^+$  y para minimizar las señales de absorción asociadas a procesos mucho más lentos como el cambio de concentración de especies neutras. A pesar de ello, se han observado señales espectrales del  $\text{NH}_3$  debido a la combinación de variaciones en la densidad de población y en la anchura Doppler provocadas por la pequeña modulación de temperatura que se produce en el medio por efecto de la descarga eléctrica [Tan94<sup>a</sup>]. Un ejemplo de esto se muestra en la Figura 4.5, donde se representa en negro el espectro IR de la descarga en el intervalo  $3333.8$ - $3334.85$   $\text{cm}^{-1}$  en las condiciones antes indicadas. Los picos señalados con un asterisco corresponden a líneas del  $\text{NH}_3\text{D}^+$  medidas en este trabajo. Muchas

de las distorsiones que se observan en este espectro coinciden con las señales del espectro de transmitancia experimental del  $\text{NH}_3$ , en rojo. En azul se ha representado el espectro de transmitancia generado a partir de la base de datos HITRAN [Rot09] para 0.012 mbar de  $\text{NH}_3$  puro, 296 K y 12 m de paso.



**Figura 4.5:** En el intervalo 3333.8-3334.85  $\text{cm}^{-1}$  se observa, en negro, el espectro infrarrojo de la descarga resultado del promedio de 10 barridos en las condiciones indicadas más arriba, en rojo, el espectro experimental de transmitancia del  $\text{NH}_3$  y, en azul, el espectro de transmitancia del  $\text{NH}_3$  generado a partir de HITRAN (ver texto).

Según cálculos realizados a partir de espectros de  $\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_3+\text{D}_2$  con la descarga apagada y encendida, respectivamente, queda  $\sim 25\%$  de  $\text{NH}_3$  sin reaccionar cuando se enciende. La temperatura cinética calculada a partir de la anchura Doppler observada de los iones es  $\sim 315$  K, muy cercana a la del cátodo refrigerado por agua.

Hay que señalar que todo el experimento es muy similar al que utilizaron Nakanaga y Amano [Nak86] para el estudio de este ion molecular. Las principales diferencias entre ambos son:

- La **escala de frecuencias infrarrojas**: en esta Tesis se ha utilizado un lambdámetro de alta precisión (10 MHz según especificaciones) para medir la frecuencia del láser de colorante, calibrado con el láser de  $\text{Ar}^+$  anclado a la línea hiperfina  $a_3$  de la transición P(13) 43-0 del  $\text{I}_2$ , conocida con una precisión  $\sim 0.1$  MHz [Qui03], mientras que Nakanaga y Amano calibraron con líneas IR del  $\text{N}_2\text{O}$  con una precisión de 30 MHz.
- La **distinta proporción de  $\text{NH}_3$  y  $\text{D}_2$**  en la mezcla: en este trabajo fue de 2:3 mientras que en el trabajo anterior fue 1:10 (30 mTorr: 300 mTorr).
- La **longitud de paso de absorción** es 9 m frente a los 20 m conseguidos por ellos.
- El **esquema de detección**: en esta Tesis la detección se hace a la suma de las frecuencias de modulación del IR y de la descarga, mientras que Nakanaga y Amano detectaron directamente a la frecuencia de la descarga.
- Las **frecuencias de modulación de la descarga**: 5.5 kHz en este trabajo frente a 17 kHz.
- La **potencia de IR** disponible:  $\sim 1 \mu\text{W}$  frente a  $\sim 10 \mu\text{W}$ .
- La **temperatura estimada**: en este trabajo es de 315 K, mientras que ellos estimaron 200 K.

De todas estas diferencias, la escala de frecuencias más precisa y la proporción de precursores más favorable en la descarga se consideran las mayores ventajas del esquema utilizado en esta Tesis.

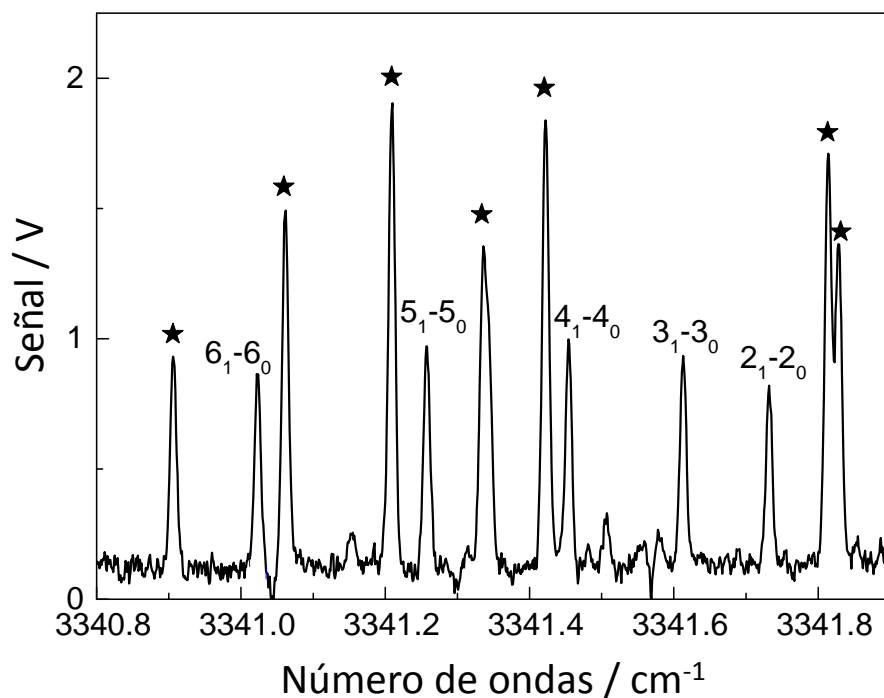


## 4.4 RESULTADOS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Se han registrado 114 líneas en total entre 3268.4 y 3414.7  $\text{cm}^{-1}$ , eligiendo las zonas en torno a las frecuencias calculadas con las constantes proporcionadas por Nakanaga y Amano en [Nak86]. En cada una de estas regiones se han realizado 10 barridos y su correspondiente promedio con objeto de mejorar la relación señal/ruido. Dado que no se observa ensanchamiento de línea en los promedios y que se constata una alta repetibilidad de un barrido a otro en las líneas con mejor S/R, se puede afirmar que la escala de frecuencias derivada del lambdámetro es altamente reproducible, y mejor que la exactitud según especificaciones del lambdámetro.

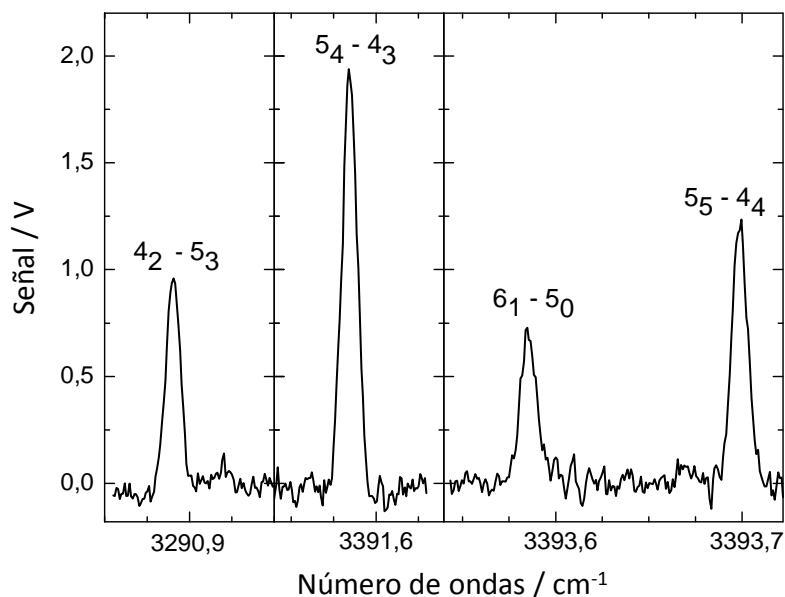
Las predicciones, nuevas asignaciones y los ajustes se han realizado con ayuda del programa PGOPHER [Pgo13]. En la Figura 4.6 se muestra una región de  $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$  del espectro en la parte central de la banda  $\nu_4$ , rama Q, la misma que se representa en la Figura 1 de [Nak86]. Los picos de mayor intensidad, marcados con un asterisco, corresponden al  $\text{NH}_4^+$  y se han identificado en todo el espectro con ayuda de las medidas y predicciones de Schäfer et al. [Sch84]. En comparación con [Nak86], en esta Tesis se ha conseguido una relación de intensidad entre las señales del  $\text{NH}_3\text{D}^+$  y el  $\text{NH}_4^+$  más favorable. En la Figura 4.7 y Figura 4.8 se muestran más ejemplos de líneas aisladas del  $\text{NH}_3\text{D}^+$  en las ramas P y R. En todas ellas la notación de las líneas es:  $J'_{K'} - J''_{K''}$ .

Cada una de las líneas promediadas se ha ajustado a una función Gaussiana para determinar el centro de la línea. Las desviaciones estándar de la frecuencia central derivada de estos ajustes son  $(1-4) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (3-12 MHz). Las frecuencias de los centros de línea se han ajustado al mismo Hamiltoniano utilizado en [Nak86], a excepción del signo del parámetro  $q_+$  (desdoblamiento / rotacional), ya que el programa PGOPHER utiliza para éste la convención de signos opuesta en sus elementos de matriz.

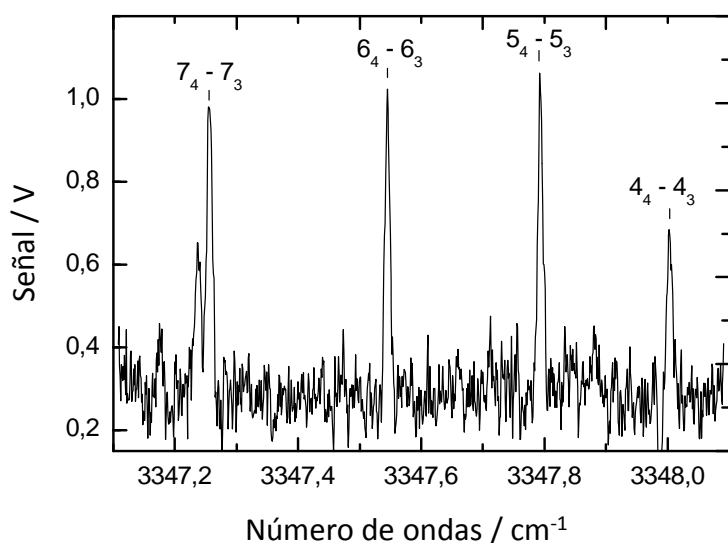


**Figura 4.6:** Porción de la banda  $\nu_4$  del  $\text{NH}_3\text{D}^+$  cerca del centro de la banda.

Las líneas etiquetadas corresponden a la progresión  $(J, K' = 1) \leftarrow (J, K'' = 0) (^1Q_0(J))$  en la notación que se usa en el programa PGOPHER) y son las mismas que las que se muestran en la Figura 1 de [Nak86]. Las líneas marcadas con un asterisco corresponden al  $\text{NH}_4^+$  (adaptada de la Figura 1 de [Dom13<sup>a</sup>]).



**Figura 4.7:** Otros ejemplos de líneas de la banda  $\nu_4$ . Una división horizontal equivale a  $0.025 \text{ cm}^{-1}$  (adaptada de la Figura 2 de [Dom13<sup>a</sup>]).



**Figura 4.8:** Líneas aisladas de la progresión  $\nu_{Q_3}(J)$  registradas en este trabajo. Una división horizontal es  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

Se ha estudiado la banda  $\nu_4$  de tensión asimétrica del enlace N-H que surge de la transición desde el estado vibracional fundamental, totalmente simétrico no degenerado (A), hasta el estado  $\nu_4 = 1$ , que sí lo está (E). Se trata de una banda perpendicular típica de un trompo simétrico alargado ( $I_a < I_b = I_c$ ).

Las expresiones utilizadas para los niveles de energía rotacionales para este tipo de molécula son las habituales. Para el estado fundamental (ignorando los efectos de interacción spin-rotación):

$$\begin{aligned} E''(J, K) = & B'' J(J+1) + (A'' - B'') K^2 - D_J'' J^2 (J+1)^2 \\ & - D_{JK}'' J(J+1) K^2 - D_K'' K^4 \\ & + \text{términos de distorsión centrífuga de orden superior} \end{aligned}$$

3.1

y para el estado  $\nu_4 = 1$ ,

$$\begin{aligned} E'(J, k) = & \nu_0 + B' J(J+1) + (A' - B') k^2 \\ & + (-2A'\zeta + \eta_J J^2 + \eta_K k^2) l k \\ & - D_J' J^2 (J+1)^2 - D_{JK}' J(J+1) k^2 - D_K' k^4 \\ & + \text{términos de distorsión centrífuga de orden superior} \end{aligned}$$

3.2

con los elementos de matriz fuera de la diagonal responsables del desdoblamiento rotacional en  $l$  (3.3):

$$\begin{aligned} & \langle J, k+2, l+1 | H | J, k, l-1 \rangle \\ & = \frac{1}{2} q_+ [J(J+1) - k(k-1)][J(J+1) - k(k+1)]^{1/2}, \end{aligned}$$

3.3

donde  $A$  y  $B$  son las constantes rotacionales perpendicular y paralela, respectivamente, al eje de simetría. Las constantes  $D$  dan cuenta de los efectos de distorsión centrífuga.  $J$  y  $K$  son los números cuánticos rotacionales, con  $K = |k|$ . Hay que recordar que la interacción tipo

Coriolis divide los niveles  $k \neq 0$  en el estado vibracional degenerado en niveles  $+l$  y  $-l$  (involucrando los parámetros  $\zeta, \eta_J, \text{ y } \eta_K$ ) y que la interacción ( $\Delta k = \pm 2, \Delta l = \pm 2$ ) divide los niveles  $k = l = \pm 1$  en pares (involucrando el parámetro  $q_+$ ). Una descripción más detallada del Hamiltoniano de vibración-rotación y los elementos de matriz utilizados se puede encontrar en [Pap82] y en la documentación del programa PGOPHER [Pgo13].

De esas 114 líneas registradas, sólo 76 se han incluido en el ajuste, 15 más que en [Nak86]. Las que no se han incluido en el ajuste presentaban interferencias con señales correspondientes a  $\text{NH}_4^+$  o  $\text{NH}_3$ , tenían una relación señal/ruido muy pobre o mostraban una anchura de línea demasiado alta, probablemente por solapamiento con otras líneas. Además, se ha restringido el ajuste a las líneas con  $J, K \leq 7$  para no necesitar constantes de distorsión centrífuga de orden sexto y superiores. La restricción a estos números cuánticos, incluso a expensas de reducir el número de observaciones incluidas en el ajuste, proporciona una mejor descripción de los niveles de baja energía, que son los relevantes en este trabajo, y además disminuye las correlaciones entre parámetros que aparecen cuando se aumenta el número de grados de libertad del ajuste sin un número de observaciones mucho mayor.

La Tabla 4.1 muestra las frecuencias observadas, los residuos de las frecuencias observadas menos las calculadas, y las asignaciones de las líneas ajustadas. La desviación estándar del ajuste es  $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

**Tabla 4.1:** Líneas ajustadas, Residuos tras el ajuste, Asignación de los números cuánticos

$\nu_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	(O-C) <sup>a</sup>	J'	K'	l	J''	K''
3275.00762	1.2	5	5	-1	6	6
3277.36239	6.3	5	4	-1	6	5
3279.75397	4.3	6	1	1	7	0
3281.97669	1.2	5	2	-1	6	3
3284.24462	-0.6	5	1	-1	6	2
3286.24996	-7.2	4	4	-1	5	5
3286.48992	-2.0	5	0		6	1
3288.58604	4.2	4	3	-1	5	4
3288.71980	3.2	5	1	1	6	0
3290.89042	-1.4	4	2	-1	5	3
3293.16846	-3.7	4	1	-1	5	2
3297.46387	0.7	3	3	-1	4	4
3299.77847	-0.8	3	2	-1	4	3
3302.06568	4.4	3	1	-1	4	2
3306.56586	6.1	3	1	1	4	0
3310.93202	2.8	2	1	-1	3	2
3313.19858	2.9	2	0		3	1
3315.44070	1.7	2	1	1	3	0
3319.76669	3.7	1	1	-1	2	2
3322.03737	5.4	1	0		2	1
3330.84074	6.5	0	0		1	1
3334.30357	-7.6	6	2	-1	6	3
3334.68004	-9.7	4	2	-1	4	3
3334.81962	-1.3	3	2	-1	3	3
3336.32317	5.3	7	1	-1	7	2
3336.57102	2.0	6	1	-1	6	2
3336.96581	-8.1	4	1	-1	4	2
3337.11283	5.2	3	1	-1	3	2
3338.81264	3.3	6	0		6	1
3339.03585	-7.1	5	0		5	1
3339.22520	1.5	4	0		4	1
3339.37658	-3.1	3	0		3	1
3339.49136	-0.3	2	0		2	1
3339.56780	-2.2	1	0		1	1
3341.02311	-0.8	6	1	1	6	0
3341.25759	0.8	5	1	1	5	0
3341.45410	-2.9	4	1	1	4	0
3341.61294	-0.1	3	1	1	3	0
3341.73208	-4.0	2	1	1	2	0
3342.63625	-6.3	8	2	1	8	1
3342.94920	0.8	7	2	1	7	1

$\nu_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	(O-C) <sup>a</sup>	J'	K'	l	J''	K''
3343.22602	6.0	6	2	1	6	1
3343.46451	-0.2	5	2	1	5	1
3343.66511	-3.0	4	2	1	4	1
3343.82666	-5.2	3	2	1	3	1
3345.11471	3.2	7	3	1	7	2
3345.39715	-1.2	6	3	1	6	2
3345.64164	-4.0	5	3	1	5	2
3345.84661	-10.1	4	3	1	4	2
3346.01221	-9.4	3	3	1	3	2
3347.25607	-5.2	7	4	1	7	3
3347.54483	1.6	6	4	1	6	3
3347.79345	-4.4	5	4	1	5	3
3348.00364	4.6	4	4	1	4	3
3350.57916	-6.1	1	1	1	0	0
3359.26698	6.9	2	1	1	1	0
3361.47942	-8.8	2	2	1	1	1
3367.91091	-0.9	3	1	1	2	0
3370.12020	-0.8	3	2	1	2	1
3372.30329	-3.2	3	3	1	2	2
3376.51343	4.9	4	1	1	3	0
3378.71679	7.8	4	2	1	3	1
3380.89518	4.8	4	3	1	3	2
3383.04468	3.0	4	4	1	3	3
3385.07123	-1.3	5	1	1	4	0
3387.26751	7.7	5	2	1	4	1
3389.44028	4.5	5	3	1	4	2
3391.58446	1.2	5	4	1	4	3
3393.58543	-2.2	6	1	1	5	0
3393.69878	6.8	5	5	1	4	4
3400.07709	0.8	6	4	1	5	3
3402.05462	-7.8	7	1	1	6	0
3408.26843	5.6	8	0		7	1
3408.52168	-3.1	7	4	1	6	3
3410.62517	5.8	7	5	1	6	4
3414.72838	-2.9	7	7	1	6	6

**Nota:** (O-C) <sup>a</sup> =  $(\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}) / 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

La Tabla 4.2 muestra las constantes resultantes y sus desviaciones estándar ( $1\sigma$ ) derivadas del ajuste. Dado que  $\nu_4$  es una banda perpendicular de una molécula simétrica,  $A''$ ,  $A'$ ,  $D_K''$ ,  $D_K'$  y  $\zeta$  no pueden ser determinados de forma independiente a partir de las observaciones, así que  $A''$  y  $D_K''$  se han constreñido a los mismos valores que utilizaron Nakanaga y Amano en su trabajo. Como se indica en [Nak86], esta elección de parámetros afecta, a su vez, a los valores derivados  $\nu_0$ ,  $\zeta$ ,  $A'$  y  $D_K'$ , mientras que el resto permanece inalterado. La frecuencia de la transición pura rotacional  $J_K = 1_0 - 0_0$  es exactamente  $2B'' - 4D''$ , y no depende de ninguno de estos parámetros, así que su estimación no se ve afectada por estas restricciones. La última columna de la Tabla 4.2 incluye los valores de las constantes obtenidos por Nakanaga y Amano y, comparando con ellos, los cambios más significativos están en las constantes rotacionales  $B$  y  $D$ .

**Tabla 4.2:** Constantes derivadas del ajuste.

Constantes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Esta Tesis	[Nak86]
$A''$	5.852 <sup>a</sup>	5.852 <sup>a</sup>
$B''$	4.3834351(294)	4.38327(5)
$D_J''$	$6.1363(373) \times 10^{-5}$	$5.87(9) \times 10^{-5}$
$D_{JK}''$	$1.4689(293) \times 10^{-4}$	$1.52(6) \times 10^{-4}$
$D_K''$	0.0 <sup>a</sup>	0.0 <sup>a</sup>
$\nu_0$	3341.07498(17)	3341.0764(3)
$A'$	5.818834(37)	5.81871(9)
$B'$	4.3640729(278)	4.36391(5)
$D_J'$	$5.4024(339) \times 10^{-5}$	$5.13(10) \times 10^{-5}$
$D_{JK}'$	$9.705(296) \times 10^{-5}$	$1.02(7) \times 10^{-4}$
$D_K'$	$3.801(91) \times 10^{-5}$	$3.1(3) \times 10^{-5}$
$\zeta$	0.0582020(76)	0.058191(14) <sup>b</sup>
$\eta_J$	$-4.2581(686) \times 10^{-4}$	$-4.23(13) \times 10^{-4}$
$\eta_K$	$1.744(74) \times 10^{-4}$	$1.76(18) \times 10^{-4}$
$q_+$	$-3.393(98) \times 10^{-4\text{c}}$	$2.93(19) \times 10^{-4}$

**Nota:** Los números entre paréntesis son  $1\sigma$  en las unidades de la última cifra citada, tal como se han derivado del ajuste. Se dan todas las cifras significativas necesarias para reproducir los valores calculados para las frecuencias de las líneas.

<sup>a</sup> Restringido en el ajuste.

<sup>b</sup> Calculado a partir de los valores de  $A'$  y  $A'\zeta$  de [Nak86].

<sup>c</sup> Convención de signos opuesta a la de [Nak86].



De los valores de  $B''$  y  $D_j''$  se obtiene una frecuencia para la transición  $1_0-0_0$  de **262816.8 MHz**, en muy buen acuerdo (mejor que  $1\sigma$ ) con la observación de Cernicharo et al. [Cer13]. Aunque la coincidencia del valor determinado y la observación astronómica es casi perfecta, no debe considerarse como una estimación de la exactitud de nuestras medidas, dada la precisión de las frecuencias individuales infrarrojas y la incertidumbre estadística de los parámetros derivados del ajuste.

Como conclusión de este trabajo, se propone un valor de **262817 $\pm$ 6 MHz ( $\pm 3\sigma$ )** para la frecuencia de la transición pura rotacional  $1_0-0_0$  de  $\text{NH}_3\text{D}^+$  basado en las observaciones realizadas y el análisis descrito arriba. Las medidas de IR mejoran respecto a las de Nakanaga y Amano gracias a una escala de frecuencias más precisa y un mayor número de líneas observadas. Esta frecuencia está en muy buen acuerdo con la de la señal detectada en Orion-IRc2 y B1-bS [Cer13], por lo que permite justificar la identificación del ion  $\text{NH}_3\text{D}^+$  en el ISM. Cabe indicar que éste es uno de los pocos casos en que la espectroscopía vi-rotacional ha proporcionado datos con la calidad suficiente como para predecir fiablemente la transición rotacional observada mediante radiotelescopios y así identificar una nueva especie molecular en el ISM, y preceder a la medida de laboratorio en la zona de microondas [Brü14].



CAPÍTULO 5:  
ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA  
DEL  $\text{ArH}^+$



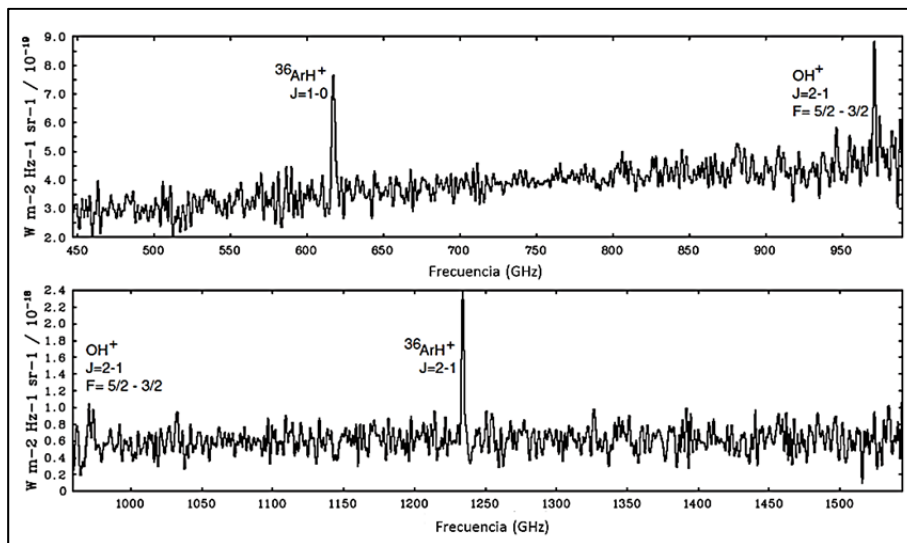
## 5.1 MOTIVACIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVO

La detección de compuestos de gases nobles se ha perseguido sin éxito en las búsquedas astronómicas desde mediados del siglo XX, utilizando para ello tanto observatorios terrestres como plataformas espaciales. Un buen ejemplo de ello es el ion hidrohelio ( $\text{HeH}^+$ ) cuya búsqueda continúa siendo infructuosa hasta la fecha [Zin11], a pesar de que H y He son las especies más abundantes, y cuyo papel en la química del universo temprano es fundamental y es objeto de un intenso debate [Bov11, Gal98, Lep84]. Mayor fortuna ha habido con el isotópologo  $^{36}\text{ArH}^+$  del argón protonado, de cuya detección se ha informado recientemente en tres publicaciones diferentes, dos de ellas [Bar13, Sch14] a partir de espectros registrados desde el satélite *Herschel* de la Agencia Espacial Europea (ESA, de sus siglas en inglés “European Spatial Agency”) [Pil10], y la otra a partir de observaciones desde el radiotelescopio terrestre *ALMA* (de sus siglas en inglés “Atacama Large Millimeter/submillimeter Array”) [Mül15].

La primera identificación de  $^{36}\text{ArH}^+$  ha sido llevada a cabo por Barlow et al. [Bar13] en una observación hacia la Nebulosa del Cangrejo durante la búsqueda de líneas del CO, utilizando para ello el espectrómetro submilimétrico por Transformada de Fourier *SPIRE/FTS* (de sus siglas en inglés “Spectral and Photometric Imaging Receiver/Fourier Transform Spectrometer”) [Gri10]. Dicha nebulosa es un resto de supernova que se conoce por contener tanto  $\text{H}_2$  como regiones de una mayor emisión de Ar ionizado. La hipótesis que estos autores plantean es que la formación de  $\text{ArH}^+$  se da con mayor probabilidad en zonas de transición entre gas molecular y gas totalmente ionizado, siendo las colisiones con los electrones las responsables del mecanismo de excitación más probable. En ese trabajo se han detectado las líneas rotacionales  $J=1-0$  y  $J=2-1$  del  $^{36}\text{ArH}^+$ , que pueden observarse en los espectros recogidos en la Figura 5.1. Para la frecuencia de la primera transición rotacional, 617.5 GHz, la transmisión atmosférica es bastante mala incluso para una localización tan favorable como la del radiotelescopio *ALMA*. A la frecuencia de la segunda, 1234.6 GHz, su observación desde la Tierra es ya completamente imposible debido a la absorción telúrica.

Poco después, Schilke et al. [Sch14] asignaron al isotópologo  $^{36}\text{ArH}^+$  una línea de absorción a la misma frecuencia de la línea de emisión  $J=1-0$  registrada por Barlow et al. [Bar13]. Esta línea fue detectada durante observaciones hacia varias fuentes intensas de emisión en el continuo como

las nubes moleculares Sagitario B2(M) y (N) en el ISM, mediante el espectrómetro heterodino de alta resolución para infrarrojo lejano *HIFI* (de sus siglas en inglés “Heterodyne Instrument for the Far-Infrared”) [DeG10]. En los datos recogidos en este trabajo se encontraron los dos isotopólogos relevantes en el espacio,  $^{36}\text{ArH}^+$  y  $^{38}\text{ArH}^+$  y, mediante un modelo químico para nubes moleculares difusas, los autores concluyeron que el  $\text{ArH}^+$  debe ser muy buen indicador de gas con proporciones  $\text{H}_2/\text{H}$  muy bajas ( $\sim 10^{-4} - 10^{-3}$ ).



**Figura 5.1:** Espectros de la Nebulosa del Cangrejo tomados con el SPIRE/FTS representados en el rango de frecuencias 450-1550 GHz. En el espectro superior se muestran las líneas de emisión rotacionales  $J=1-0$  del  $^{36}\text{ArH}^+$  y  $J=2-1$  del  $\text{OH}^+$ . El espectro inferior recoge esta última más la línea  $J=2-1$  del  $^{36}\text{ArH}^+$  (adaptada de Figura 2 de [Bar13]).

Recientemente se han detectado por primera vez señales de absorción de ambos isotopólogos de  $\text{ArH}^+$  en fuentes extragalácticas [Mül15]. Dado que la transición  $J=1-0$  de  $^{36}\text{ArH}^+$  a 617.5 GHz está cerca de una línea intensa de  $\text{H}_2\text{O}$  atmosférica ( $5_{32}-4_{41}$ , a 620.7 GHz), y la transición de  $^{38}\text{ArH}^+$  está a menos de 900 MHz de ella, las observaciones de  $\text{ArH}^+$  en absorción en galaxias cercanas son muy difíciles desde la Tierra. Teniendo en cuenta, además, que desde Abril de 2013 *Herschel* no está operativo y *SOFIA* (de sus siglas en inglés “Stratospheric Observatory for Infrared Astronomy”) no tiene receptor para esas frecuencias, con la

instrumentación disponible las búsquedas hacia galaxias situadas a moderados desplazamientos al rojo ( $z$ ) parecen más prometedoras. Müller et al. dirigieron sus observaciones con *ALMA* hacia una galaxia (aún sin nombre) con  $z = 0.89$  situada frente al blazar PKS 1830-211. El interés de esta galaxia radica en que la proporción isotópica de los elementos en ella puede diferir de la del ISM galáctico, ya que ese desplazamiento al rojo corresponde a una edad del Universo algo menor que la mitad de la actual.

De los tres isótopos de Ar, el  $^{40}\text{Ar}$  es el más abundante en la Tierra, producido a partir de la desintegración  $\beta$  del  $^{40}\text{K}$  y en mucha menor medida del  $^{40}\text{Ca}$ . Sin embargo, en el espacio el más abundante es el  $^{36}\text{Ar}$ , formado por procesos  $\alpha$  en nucleosíntesis explosivas en estrellas masivas. Las abundancias en la Tierra de  $^{38}\text{Ar}$ ,  $^{36}\text{Ar}$  y  $^{40}\text{Ar}$  son 0.063%, 0.337% y 99.600% respectivamente [Ber11], mientras que en el Sol [Lod08] o en planetas gigantes [Cam73] son 15.390%, 84.600% y 0.010%, y en fuentes extragalácticas [Mül15]  $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$  es 3.46, significativamente inferior a las anteriores.

Existen en la literatura muchos estudios espectroscópicos de alta resolución de todos los isotopólogos del ion  $\text{ArH}^+$ , tanto en la región de ondas submilimétricas como en el infrarrojo. No obstante, debido a la gran abundancia del  $^{40}\text{Ar}$  en la Tierra, la mayoría de éstos se han centrado en el  $^{40}\text{ArH}^+$  [Bra82, Bro88, Joh84, Lau87, Liu87] y en su isotopólogo, el  $^{40}\text{ArD}^+$  [Bow83, Joh84, Lau87, Oda99]. Por el contrario, de los iones  $^{36}\text{ArH}^+$  y  $^{38}\text{ArH}^+$  y de sus isotopólogos,  $^{36}\text{ArD}^+$  y  $^{38}\text{ArD}^+$ , existen muy pocas medidas directas. De las dos primeras especies únicamente se han medido 6 y 2 líneas ro-vibracionales respectivamente, por Haese y Oka (trabajo no publicado pero citado por [Joh84]) y por Filgueira y Blom [Fil88], utilizando en ambos casos la abundancia isotópica natural de  $^{36}\text{Ar}$  y  $^{38}\text{Ar}$ . De las dos últimas (las deuteradas) sólo se ha estudiado una transición rotacional pura [Bow83]. Cabe mencionar que muy recientemente y motivado por este trabajo, se han medido en el laboratorio las frecuencias de la transición rotacional  $J = 1-0$  de  $^{36}\text{ArH}^+$  y  $^{38}\text{ArH}^+$  [Dor15].

La alta frecuencia de las transiciones rotacionales del ion  $\text{ArH}^+$  y la opacidad de la atmósfera terrestre en esa región espectral hace que sean necesarios telescopios espaciales para la observación de dichas líneas. Sin embargo, tras el fin de la misión *Herschel* no queda prácticamente ningún instrumento operativo en ese rango de frecuencias, y se plantea como alternativa de futuro la posibilidad de observar las transiciones ro-vibracionales en el infrarrojo de los isotopólogos del  $\text{ArH}^+$  desde telescopios terrestres, como es el caso del *VLT* (de sus siglas en inglés

“Very Large Telescope”) del Observatorio Europeo Austral (ESO, de sus siglas en inglés “European Southern Observatory”), utilizando como fondo una fuente muy brillante, como por ejemplo el centro galáctico.

El objetivo de este estudio es, por tanto, medir con precisión algunas de esas transiciones de las especies  $^{36}\text{ArH}^+$  y  $^{38}\text{ArH}^+$  y realizar un ajuste global de todos los datos de laboratorio mencionados anteriormente de todos los isotopólogos de  $\text{ArH}^+$  y, de esta manera, ayudar en la búsqueda y detección de estas especies de argón en el espacio en el infrarrojo medio, así como mejorar las constantes espectroscópicas.

## 5.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Para conocer las condiciones óptimas de trabajo que maximizan la concentración de  $\text{ArH}^+$ , se han realizado pruebas con distintas mezclas de gases y proporción, manteniendo una presión total similar a la empleada en el estudio del  $\text{NH}_3\text{D}^+$  descrita en el capítulo anterior. Se comenzó ensayando con mezclas  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{He}$  en la proporción indicada en estudios previos [Hae83, Liu87, Pan87], sin obtener éxito. En una etapa posterior se eliminó el He de las mezclas y se mantuvo la proporción  $\text{Ar}/\text{H}_2$ , observándose ya señales de  $\text{ArH}^+$ . Sin embargo, al disminuir la cantidad de  $\text{H}_2$  en un intento de aumentar la señal infrarroja de absorción del ion  $\text{ArH}^+$ , se vio que las señales máximas se conseguían sin añadir  $\text{H}_2$  como gas precursor. Esto indica que la concentración de  $\text{H}_2$  necesaria para producir las señales máximas de  $\text{ArH}^+$  es muy pequeña y se asume que procede del agua residual o impurezas adsorbidas en el cátodo.

Mientras que estudios cinéticos previos en descargas de  $\text{Ar}/\text{H}_2$  con proporciones de  $\text{H}_2$  relativamente altas han arrojado cantidades significativas de  $\text{ArH}^+$  [Men10, Sod13<sup>b</sup>], estudios espectroscópicos anteriores a éste indican que las mayores señales de  $\text{ArH}^+$  se consiguen con una proporción de  $\text{H}_2$  muy pequeña (en un rango de  $\sim 0.1$ -10% en [Bro88, Fil88, Hae83, Joh84, Lau87]) o incluso en ausencia de  $\text{H}_2$  [Bra82]. Esta aparente contradicción se ha analizado minuciosamente en el estudio cinético de este ion, que se expondrá en el capítulo 6.

En conclusión, para generar los iones  $\text{ArH}^+$  en la descarga se ha trabajado con 0.4 mbar de Ar (Air Liquide, 99.9995% de pureza) en su abundancia isotópica natural en la Tierra en flujo continuo de  $\sim 30$  mg/min.



Se ha utilizado como colorante una disolución de Rodamina 6G (Rh6G) en Etilenglicol (0.96g/l). Experimentalmente, el máximo de eficiencia de la disolución se encuentra a  $\sim 17275 \text{ cm}^{-1}$  (579 nm) y los límites de frecuencia alcanzados son  $17637 \text{ cm}^{-1}$  (567 nm) y  $15625 \text{ cm}^{-1}$  (640 nm). El valor aproximado de la temperatura de ajuste de fase en el cristal de  $\text{LiNbO}_3$  se extrae, al igual que en el capítulo anterior, de [Ama88].

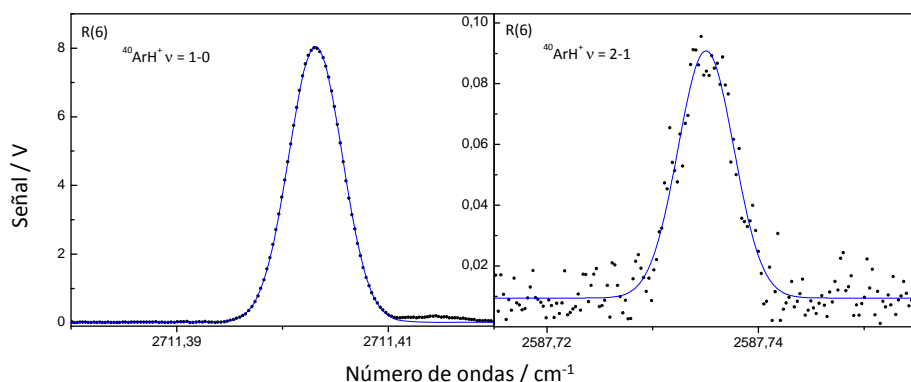
Las condiciones típicas de la descarga son de 250 V rms entre los electrodos y 375 mA. La descarga se modula a 3.09 kHz y el haz IR a 23.19 kHz mediante la modulación en amplitud del láser de  $\text{Ar}^+$ . El haz infrarrojo atraviesa la célula multipaso 32 veces, proporcionando una longitud efectiva de absorción de 22.4 m en la descarga.

Como se ha indicado en el capítulo 2, para aumentar la sensibilidad se ha utilizado un amplificador autobalanceado (ATA) diseñado y construido en el laboratorio. Éste se ha conectado al lock-in de doble fase sincronizado a la frecuencia suma de ambas frecuencias de modulación (26.28 kHz). La constante de tiempo de detección ha sido 30 ms con una pendiente de caída de 12 dB /octava y los barridos del láser de colorante se han realizado a una velocidad de  $0.005 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , aproximadamente 30 constantes de tiempo por anchura de línea para evitar efectos de distorsión de la forma de línea. El ATA reduce el nivel de ruido base a la mitad, reduciendo a su vez en un factor de 4 el tiempo de adquisición necesario para lograr una determinada relación S/R. Para el  $^{36}\text{ArH}^+$  y  $^{38}\text{ArH}^+$  se han promediado entre 100 y 800 barridos (según la línea) para obtener relaciones S/R entre 12 y 50. La anchura de los barridos,  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 8$  anchuras de línea FWHM), hace que el tiempo de registro sea mínimo y permite una buena estimación de la línea base.

Tal como se mencionaba en la descripción de la medida de la frecuencia del láser de colorante, los barridos se han realizado mediante el controlador de tipo PID del lambdámetro. Para ello se ha programado una función simétrica tipo triángulo de tal manera que las líneas se registran tanto en escala de frecuencia creciente como decreciente. El conjunto entero de datos de frecuencia e intensidad se ordena primero y agrupa después en frecuencias cada  $0.0005 \text{ cm}^{-1}$ , y se promedian todos los puntos en cada intervalo de frecuencias. El lambdámetro se recalibra con el láser de  $\text{Ar}^+$  estabilizado en frecuencia cada 50 barridos.

## 5.3 RESULTADOS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Se ha elegido la línea R(6) de la banda  $\nu=1-0$  de  $^{40}\text{ArH}^+$  a  $2711.4029\text{ cm}^{-1}$  como referencia para optimizar las condiciones de trabajo y comprobar la repetibilidad del experimento día tras día. Esta línea se puede observar en barridos únicos con 30 ms de constante de tiempo con una relación S/R de 1100. Su anchura FWHM Doppler,  $0.0059 - 0.0061\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a una temperatura cinética (rotacional) de  $\sim 390 \pm 10\text{ K}$ . A partir de la relación de intensidades de la línea R(6) en las bandas  $\nu=1-0$  y  $\nu=2-1$  (ver Figura 5.2), la temperatura vibracional se estima en  $\sim 580\text{ K}$ .

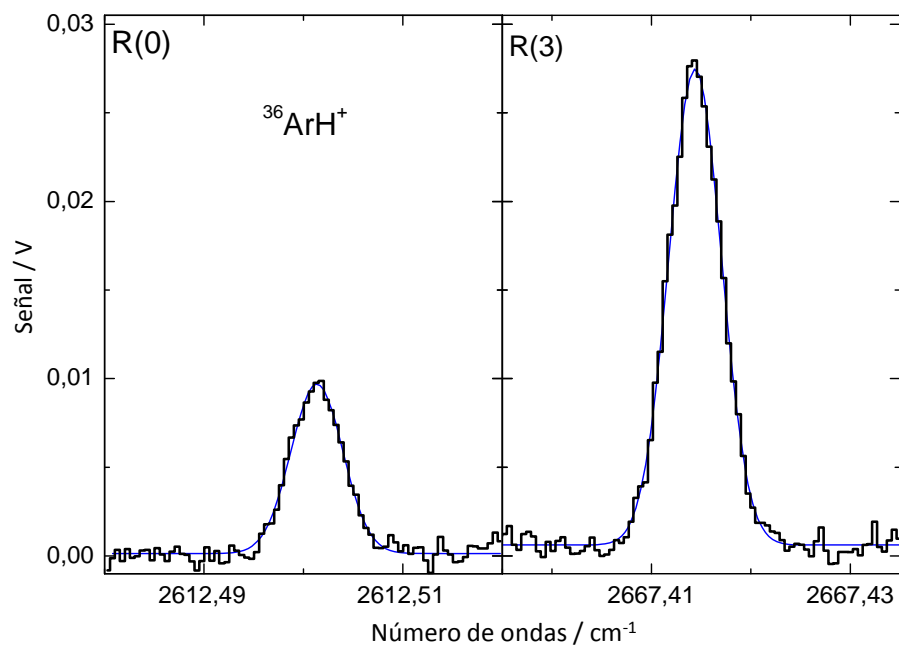


**Figura 5.2:** Líneas R(6) de las bandas  $\nu=1-0$  y  $\nu=2-1$  del isotópologo  $^{40}\text{ArH}^+$  a  $2711.4029$  y  $2587.73504\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, junto con sus ajustes Gaussianos (en azul).

Se estima también que la densidad de  $\text{ArH}^+$  en la descarga es  $\sim 4 \times 10^{10}\text{ cm}^{-3}$ , derivada a partir de los momentos dipolares de transición y los factores de Herman-Wallis dados por Picqué et al. [Pic00] para el  $^{40}\text{ArH}^+$  en diversas bandas vibracionales, las temperaturas vibracional y rotacional (cinética) estimadas, y la absorción pico observada ( $\sim 0.035$ ) en la línea R(6) de la banda  $\nu=1-0$  de  $^{40}\text{ArH}^+$ . Aunque no deja de ser una estimación aproximada teniendo en cuenta que las señales del ion varían de un día a otro hasta un 40% dependiendo del comportamiento de la descarga, hay

que hacer notar lo próximo que es este valor a las densidades electrónicas totales medidas en plasmas similares (véase [Men10] y el capítulo 6), lo cual sugiere que el  $\text{ArH}^+$  es el ion predominante en las descargas que se manejan.

Se han medido en total 19 líneas de vibración-rotación de  $^{36}\text{ArH}^+$  y  $^{38}\text{ArH}^+$ . De éstas, 14 líneas corresponden a  $^{36}\text{ArH}^+$  en la banda  $\nu=1-0$  (de  $P(6)$  a  $R(7)$ ) desde  $2458.4$  a  $2729.3 \text{ cm}^{-1}$ . Se han barrido regiones de anchura  $0.05 \text{ cm}^{-1}$ , centradas en las frecuencias calculadas a partir de los parámetros de Dunham de Johns [Joh84]. Las predicciones son bastante exactas y las líneas se encuentran a  $\pm 2.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  de su valor esperado. La posición del centro de la línea se ha derivado de un ajuste de mínimos cuadrados de cada línea a una función Gaussiana. A modo de ejemplo se muestran en la Figura 5.3 las líneas  $R(0)$  y  $R(3)$  junto con sus ajustes Gaussianos. La incertidumbre en la posición de las líneas se estima como la suma cuadrática del error estándar del centro de la línea derivado a partir del ajuste más la precisión del lambdámetro según especificaciones, i.e.  $3.3 \text{ MHz}$  ( $1\sigma$ ). En la Tabla 5.1 se proporcionan los centros de las líneas observadas junto con sus incertidumbres ( $1\sigma$ ) así estimadas.



**Figura 5.3:** Líneas R(0) y R(3) del isotopólogo  $^{36}\text{ArH}^+$  con sus ajustes Gaussianos (adaptada de la Figura 1 de [Cue14]).

**Tabla 5.1:** Centros de línea observados, Sus incertidumbres  $1\sigma$  estimadas, y las constantes espectroscópicas de  $^{36}\text{ArH}^+$  (adaptada de la Tabla 1 de [Cue14]).

Isotópologo	Línea	$\nu_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	$\sigma^a$	(o-c) <sup>b</sup>	Constante <sup>c</sup> (cm <sup>-1</sup> )	
$^{36}\text{ArH}^+$	P(6)	2458.36336	11.4	0.3	B <sub>0</sub>	10.30044364(778)
	P(5)	2482.47613	11.3	-5.5	D <sub>0</sub>	6.21374(154)×10 <sup>-4</sup>
	P(4)	2505.91727	10.5	7.7	$\nu_1$	2592.651339(42)
	P(3)	2528.67068	11.6	3.8	B <sub>1</sub>	9.92620133(616)
	P(2)	2550.72091	11.8	-8.9	D <sub>1</sub>	6.127689(908)×10 <sup>-4</sup>
	P(1)	2572.05291	13.2	-2.8		
	R(0)	2612.50135	11.3	5.9		
	R(1)	2631.58798	11.1	-10.6		
	R(2)	2649.89731	10.3	8.6		
	R(3)	2667.41441	10.4	-0.3		
	R(4)	2684.12561	11.9	4.6		
	R(5)	2700.01671	11.4	-8.8		
	R(6)	2715.07445	11.3	0.9		
	R(7)	2729.28504	11.0	2.0		
$^{38}\text{ArH}^+$	R(0)	2610.70177	13.9			
	R(1)	2629.76268	11.2			
	R(2)	2648.04731	13.4			
	R(3)	2665.54197	14.9			
	R(4)	2682.23225	13.9			

**Notas:**<sup>a</sup>  $\sigma$  = incertidumbre estimada / 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>.<sup>b</sup> (o-c) = ( $\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$ ) / 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>.<sup>c</sup> Los números entre paréntesis son  $1\sigma$  en las unidades de la última cifra citada, tal como se han derivado del ajuste.

Estos nuevos datos obtenidos para el  $^{36}\text{ArH}^+$  se han ajustado a las frecuencias derivadas de los niveles de energía vib-rotacionales calculados con un Hamiltoniano simple para un rotor lineal [Her91]:

$$E(v, J) = \nu_0 + B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 + \dots$$

5.1

A pesar del número relativamente bajo de medidas, la calidad de los datos permite determinar cinco parámetros independientes (hasta las

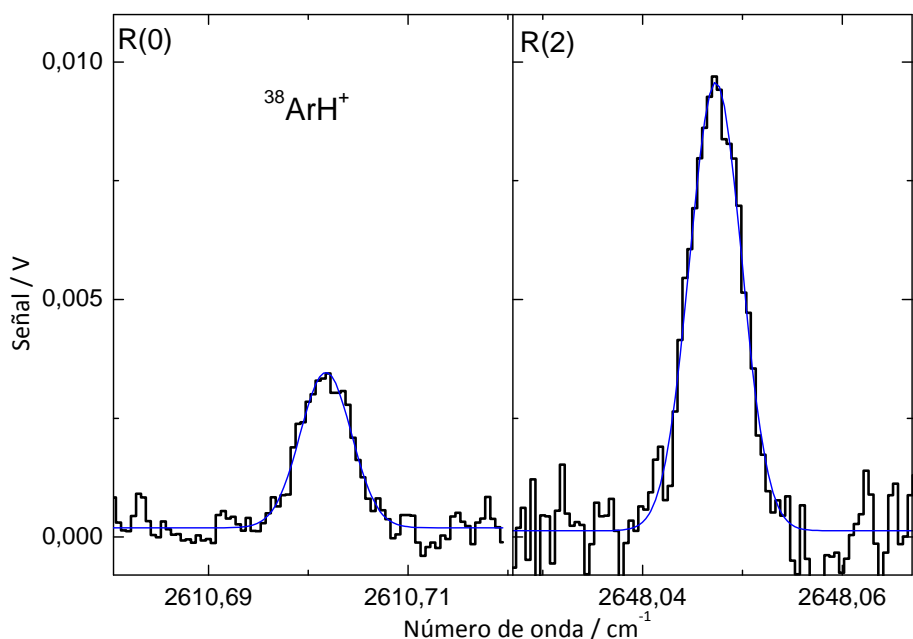
constantes de distorsión centrífuga  $D$ ), con una desviación estándar ponderada de  $\sigma_w = 0.61$ . Estas constantes se proporcionan en la última columna de la Tabla 5.1. Es conveniente recordar que  $\sigma_w$  es igual a 1 para un modelo adecuado y estimaciones razonables de las incertidumbres experimentales. El bajo valor de  $\sigma_w$  refleja una coherencia interna de la frecuencia mejor que la incertidumbre, tal como es razonable esperar.

Con los parámetros determinados en este ajuste, se calcula la frecuencia de la transición rotacional 1-0 de  $^{36}\text{ArH}^+$  a  $617524.4 \pm 1.2$  MHz ( $\pm 3\sigma$ ), valor que concuerda bastante bien con el valor predicho por la base de datos de Colonia (CDMS [Mül05]) a partir de todos los datos espectroscópicos previos disponibles,  $617525.23 \pm 0.45$  MHz ( $\pm 3\sigma$ ).

Tal como se ha mencionado en los antecedentes, previamente a esta Tesis sólo había disponibles 6 medidas rovibracionales directas de  $^{36}\text{ArH}^+$ , y la precisión de los valores previos estimada por sus autores, fue de sólo  $\sim 0.001$  cm $^{-1}$ . Hasta la fecha no existían medidas espectroscópicas de la línea  $R(0)$  de la banda  $\nu=1-0$  para este isotópologo y, teniendo en cuenta que esta línea debe ser la más intensa (por ser  $J=0$  el nivel más poblado) a la temperatura del medio interestelar difuso, esto podría permitir su detección en absorción usando fuentes brillantes como fondo a través de observaciones en el infrarrojo medio.

Para el  $^{38}\text{ArH}^+$  se han medido por primera vez 5 líneas en la banda  $\nu=1-0$  (de  $R(0)$  a  $R(4)$ ) desde 2610.7 a 2682.2 cm $^{-1}$ . Teniendo en cuenta lo poco intensas que son estas líneas, ha sido necesario aumentar el número de promedios hasta 800 barridos para las líneas más débiles. Dado que la eficiencia del proceso de mezclado por diferencia de frecuencias decrece con la frecuencia IR, y que la absorción fonónica del cristal de  $\text{LiNbO}_3$  empieza a cobrar importancia a bajas frecuencias, la potencia de IR disponible para las líneas de la rama  $P$  no fue suficiente como para poder registrarlas en un tiempo razonable. Los números de onda de las líneas medidas junto con sus incertidumbres se muestran también en la Tabla 5.1. A modo de ejemplo se muestran en la Figura 5.4 las líneas  $R(0)$  y  $R(2)$  junto con sus ajustes Gaussianos. En este caso, dado el reducido número de líneas medidas, no se ha intentado un ajuste independiente de este isotópologo.

Filgueira y Blom [Fil88] registraron las líneas  $P(3)$  y  $P(4)$  con una precisión  $\sim 0.001$  cm $^{-1}$ . De manera análoga al  $^{36}\text{ArH}^+$ , no existen datos espectroscópicos previos de la línea  $R(0)$ .



**Figura 5.4:** Líneas R(0) y R(2) del isotopólogo  $^{38}\text{ArH}^+$  con sus ajustes Gaussianos (adaptada de la Figura 2 de [Cue14]).

Estas nuevas medidas junto con todos los datos previos en el infrarrojo y en ondas milimétricas recogidos en la literatura para todos los isotopólogos de  $\text{ArH}^+$  (es decir, aquéllos que incluyen  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{36}\text{Ar}$ ,  $^{38}\text{Ar}$ , H y D) se han combinado en un ajuste global a una expansión en serie de tipo Dunham independiente de la masa para una molécula diatómica en un estado  $^1\Sigma$  [Wat80],

$$E(v, J) = \sum_{kl} \mu^{-(k/2+l)} U_{kl} \times (1 + m_e \Delta_{kl}^{\text{Ar}} / M_{\text{Ar}} + m_e \Delta_{kl}^{\text{H}} / M_{\text{H}}) \times (v + \frac{1}{2})^k [J(J+1)]^l$$

5.2

donde  $U_{kl}$  y  $\Delta_{kl}^i$  son coeficientes independientes de la masa ( $\Delta_{kl}^i$  son los términos de ruptura de la aproximación de Born-Oppenheimer, conocidos como términos BOB),  $M_{\text{Ar}}$  y  $M_{\text{H}}$  son las masas atómicas del isótopo

correspondiente [Cou10],  $m_e$  la masa del electrón, y  $\mu$  la masa reducida modificada por la carga, definida para el  $\text{ArH}^+$  como [Wat80]:

$$\mu = \frac{M_{\text{Ar}}M_H}{M_{\text{Ar}} + M_H - m_e} \quad 5.3$$

En el proceso del ajuste global de los datos se comprobó que se obtenía un resultado mucho mejor si en el cálculo de  $\mu$  se utilizaba  $(M_{\text{Ar}} - m_e)$  en el numerador en vez de la masa atómica del Ar,  $M_{\text{Ar}}$ . En este caso,  $\sigma_w = 0.72$ , mientras que el obtenido con la ecuación 5.3) era  $\sigma_w = 0.86$ . Utilizar  $(M_{\text{Ar}} - m_e)$  equivale a centrar toda la carga positiva del ion en el núcleo de Ar.

En el caso del  $\text{HeH}^+$ , Coxon y Hajigeorgiou [Cox99] han obtenido mejoras análogas en su ajuste del potencial de Born-Oppenheimer empleando distintas expresiones para  $\mu$ , aunque en este caso el mejor resultado lo obtuvieron restando la mitad de la masa del electrón a la masa de cada átomo. Además, un estudio ab-initio de iones de hidruros de gases nobles [Sch02] muestra un desplazamiento progresivo desde el  $\text{HeH}^+$  hasta el  $\text{KrH}^+$  de la carga positiva del ion del núcleo del átomo de H al del átomo de gas noble, a la distancia de equilibrio.

Por todo esto, se ha considerado aconsejable realizar cuatro ajustes utilizando diferentes expresiones para calcular la masa reducida:

1. La expresión de Watson, 5.3

$$2. \quad \mu = \frac{(M_{\text{Ar}} - m_e)M_H}{M_{\text{Ar}} + M_H - m_e}$$

$$3. \quad \mu = \frac{(M_{\text{Ar}} - m_e/2)(M_H - m_e/2)}{M_{\text{Ar}} + M_H - m_e}$$

$$4. \quad \mu = \frac{M_{\text{Ar}}M_H}{M_{\text{Ar}} + M_H}$$

Para estos ajustes los valores obtenidos de  $\sigma_w$  han sido 0.86, 0.72, 0.76 y 0.72, respectivamente. Con objeto de reproducir mejor las observaciones existentes se ha elegido la segunda opción como el mejor ajuste posible, sin tener en cuenta las posibles implicaciones de la idoneidad de la ecuación 5.3) para calcular la masa reducida corregida por la carga de



los iones ligeros, o el efecto de  $\mu$  en el significado físico de los parámetros Dunham derivados.

El ajuste se ha llevado a cabo utilizando un programa de ajuste lineal por mínimos cuadrados acoplado al código MADEX (de sus siglas en inglés “Madrid Excitation Code”) [Cer12<sup>c</sup>], que permite predecir las frecuencias de las líneas rotacionales puras y ro-vibracionales de todos los isotopólogos de  $\text{ArH}^+$  a partir de los parámetros que proporciona la rutina de ajuste. El ajuste contiene 367 frecuencias experimentales, ponderadas por el cuadrado del inverso de su incertidumbre estimada. Los resultados se muestran en la Tabla 5.2, junto con los parámetros obtenidos mediante el ajuste de todos los datos previos a este trabajo.

**Tabla 5.2:** Coeficientes Dunham independientes de la masa<sup>a</sup> para  $\text{ArH}^+$  (adaptada de la Tabla 2 de [Cue14]).

$k$	$l$	$U_{kl} \text{ ([Cue14])}^b$	$U_{kl} \text{ (Datos previos)}^b$
1	0	2688.29968(193)	2688.29896(345)
2	0	-60.56901(224)	-60.56869(227)
3	0	$4.9333(124) \times 10^{-01}$	$4.9320(123) \times 10^{-01}$
4	0	$-2.348(287) \times 10^{-03}$	$-2.332(284) \times 10^{-03}$
5	0	$-1.154(316) \times 10^{-04}$	$-1.162(313) \times 10^{-04}$
6	0	$-1.330(132) \times 10^{-05}$	$-1.329(131) \times 10^{-05}$
0	1	10.28307619(216)	10.28307575(219)
1	1	$-3.6901057(708) \times 10^{-01}$	$-3.6900543(738) \times 10^{-01}$
2	1	$2.92102(466) \times 10^{-03}$	$2.91688(478) \times 10^{-03}$
3	1	$9.25(165) \times 10^{-06}$	$1.028(168) \times 10^{-05}$
4	1	$-2.898(275) \times 10^{-06}$	$-3.022(279) \times 10^{-06}$
5	1	$-1.948(165) \times 10^{-07}$	$-1.896(167) \times 10^{-07}$
0	2	$-6.0181686(568) \times 10^{-04}$	$-6.0181497(568) \times 10^{-04}$
1	2	$7.89698(914) \times 10^{-06}$	$7.8769(126) \times 10^{-06}$
2	2	$1.469(381) \times 10^{-08}$	$2.146(410) \times 10^{-08}$
3	2	$-2.1555(349) \times 10^{-08}$	$-2.2871(351) \times 10^{-08}$
4	2	$2.887511467(0) \times 10^{-10}$	$4.188353696(0) \times 10^{-10}$
5	2	$-2.276400996(0) \times 10^{-11}$	$-2.531285219(0) \times 10^{-11}$
0	3	$1.54073(178) \times 10^{-08}$	$1.54146(187) \times 10^{-08}$
1	3	$-3.867(101) \times 10^{-10}$	$-3.745(128) \times 10^{-10}$
2	3	$-1.441(182) \times 10^{-11}$	$-1.732(210) \times 10^{-11}$
3	3	$2.367548148(0) \times 10^{-13}$	$6.839849573(0) \times 10^{-13}$
4	3	$-9.706972163(0) \times 10^{-13}$	$-1.029987077(0) \times 10^{-12}$
0	4	$-8.961(261) \times 10^{-13}$	$-9.148(293) \times 10^{-13}$
1	4	$1.074791089(0) \times 10^{-15}$	$2.300842563(0) \times 10^{-15}$
2	4	$-1.091227090(0) \times 10^{-14}$	$-1.135430007(0) \times 10^{-14}$
3	4	$-4.145809861(0) \times 10^{-16}$	$-4.269036526(0) \times 10^{-16}$

4	4	$3.101458722(0) \times 10^{-16}$	$3.303414639(0) \times 10^{-16}$
0	5	$2.203620896(0) \times 10^{-17}$	$2.202997632(0) \times 10^{-17}$
1	5	$-3.102378289(0) \times 10^{-18}$	$-3.367869218(0) \times 10^{-18}$
2	5	$1.657426695(0) \times 10^{-18}$	$1.894902940(0) \times 10^{-18}$
3	5	$-5.622789166(0) \times 10^{-19}$	$-5.889490755(0) \times 10^{-19}$
0	6	$-2.567213307(0) \times 10^{-21}$	$-2.537578088(0) \times 10^{-21}$
1	6	$-1.281992858(0) \times 10^{-21}$	$-1.307682397(0) \times 10^{-21}$
2	6	$-4.750748688(0) \times 10^{-22}$	$-5.139236544(0) \times 10^{-22}$
3	6	$2.274040168(0) \times 10^{-22}$	$2.408609282(0) \times 10^{-22}$
0	7	$-3.390838692(0) \times 10^{-26}$	$-3.984572007(0) \times 10^{-26}$
1	7	$1.797128568(0) \times 10^{-25}$	$1.996397008(0) \times 10^{-25}$
2	7	$-4.768691261(0) \times 10^{-26}$	$-4.646346036(0) \times 10^{-26}$

### Notas:

<sup>a</sup> Los siguientes parámetros BOB (adimensionales) se han ajustado también (este trabajo [del ajuste de los datos previos]):

$$\Delta_{10}^{Ar} = 1.824(145) \times 10^{-01} [2.017(813) \times 10^{-01}],$$

$$\Delta_{10}^H = -3.3110(122) \times 10^{-01} [-3.3126(125) \times 10^{-01}],$$

$$\Delta_{20}^H = 6.147(218) \times 10^{-01} [6.157(221) \times 10^{-01}],$$

$$\Delta_{01}^H = 1.25816(439) \times 10^{-01} [1.25312(498) \times 10^{-01}],$$

$$\Delta_{11}^H = 8.006(279) \times 10^{-01} [7.854(290) \times 10^{-01}],$$

$$\Delta_{02}^H = 1.0098(384) [9.929(399) \times 10^{-01}].$$

<sup>b</sup> Las unidades están en  $\text{cm}^{-1} \text{u.m.a.}^{k/2+1}$ . Los números entre paréntesis son las incertidumbres  $1\sigma$  en las unidades de la última cifra citada. Una incertidumbre de 0 significa que el parámetro se ha fijado.

Los parámetros con incertidumbre cero se han fijado a los valores que se derivan de los parámetros ajustados y las relaciones de Dunham a  $U_{k0}, U_{k1}$  tal como lo da el código ACET escrito por Ogilvie [Ogi83]. La inclusión del término BOB  $\Delta_{01}^{Ar}$  no mejora la calidad del ajuste. En ambos ajustes se ha utilizado el término  $(M_{Ar} - m_e)$  en el numerador de la ecuación 5.3) para el cálculo de  $\mu$ .

Resumiendo los resultados, antes de incluir los nuevos datos aportados en esta Tesis la desviación estándar ponderada del ajuste era de 52.5 MHz, valor que disminuye a 50.7 MHz cuando se incluyen los nuevos números de onda, mientras que la desviación estándar ponderada disminuye ligeramente de 0.720 a 0.716. El cambio relativamente pequeño en la desviación estándar se debe a que el número de datos nuevos es reducido en comparación con los existentes. No obstante, se han conseguido mejoras muy significativas en los parámetros  $U_{10}, U_{12}$  y  $\Delta_{10}^{Ar}$ , cuyas desviaciones estándar disminuyen en factores de 1.8, 1.4 y 5.6, respectivamente, cuando

se tienen en cuenta las nuevas frecuencias medidas. El cambio en el resto de parámetros es marginal, acompañado por un descenso menos significativo de sus desviaciones estándar debido al gran número de líneas rotacionales puras medidas con gran precisión para el  $^{40}\text{ArH}^+$  y  $^{40}\text{ArD}^+$ . El parámetro BOB  $\Delta_{01}^{\text{Ar}}$  no está muy bien caracterizado aun cuando se incluyen los datos para las líneas rotacionales puras (ver [Oda99]).

Con los parámetros  $U_{kl}$  y  $\Delta_{kl}^i$  de la Tabla 5.2 se pueden predecir las frecuencias de las líneas rotacionales puras de todos los isotopólogos con gran precisión. La transición  $J = 1-0$  se predice a  $617525.134 \pm 0.100$ ,  $616648.720 \pm 0.100$  y  $615858.136 \pm 0.100$  MHz para el  $^{36}\text{ArH}^+$ ,  $^{38}\text{ArH}^+$  y  $^{40}\text{ArH}^+$ , respectivamente. La frecuencia predicha para la línea R(0) de la banda  $\nu = 1-0$  es  $2612.50129 \pm (6 \times 10^{-5})$ ,  $2610.70170 \pm (10 \times 10^{-5})$ , y  $2609.07719 \pm (20 \times 10^{-5})$  cm<sup>-1</sup> para esos mismos isotopólogos. Los intervalos dados corresponden a incertidumbres  $3\sigma$ . La Tabla 5.3 (de la que sólo se muestra una parte representativa, estando disponible al completo en [Cue14]) contiene todas las frecuencias observadas que hay publicadas de todos los isotopólogos, así como los valores calculados en el ajuste que se ha hecho en este trabajo.

**Tabla 5.3:** Transiciones ro-vibracionales medidas y calculadas de los isotopólogos de ArH<sup>+</sup> (adaptada de Tabla 3 de [Cue14]).

Isotop.	$J'$	$J''$	$\nu'$	$\nu''$	$\nu_{\text{obs}}$	$\sigma_{\text{obs}}$	$\nu_{\text{cal}}$	$\sigma_{\text{cal}}$	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{cal}}$	Ref
$^{36}\text{ArH}^+$	7	6	1	0	2715.0745	.00011	2715.074333	.000034	.000117	1
$^{36}\text{ArH}^+$	8	7	1	0	2729.2850	.00011	2729.285196	.000041	-.000156	1
$^{36}\text{ArH}^+$	4	3	1	0	2667.4140	.00100	2667.414412	.000021	-.000412	2
$^{36}\text{ArH}^+$	3	2	1	0	2649.8960	.00100	2649.897267	.000022	-.001267	2
$^{36}\text{ArH}^+$	2	1	1	0	2631.5890	.00100	2631.588125	.000024	.000875	2
$^{36}\text{ArH}^+$	1	2	1	0	2550.7200	.00100	2550.720959	.000026	-.000959	2
$^{36}\text{ArH}^+$	2	3	1	0	2528.6720	.00100	2528.670669	.000024	.001331	2
$^{36}\text{ArH}^+$	3	4	1	0	2505.9180	.00200	2505.917300	.000022	.000700	2
$^{36}\text{ArD}^+$	1	0	0	0	319065.3790	.06500	319065.389737	.005378	-.010737	3
$^{38}\text{ArH}^+$	1	0	1	0	2610.7018	.00014	2610.701706	.000036	.000064	1
$^{38}\text{ArH}^+$	2	1	1	0	2629.7627	.00011	2629.762543	.000034	.000137	1

**Notas:** Las frecuencias están en  $\text{cm}^{-1}$  excepto la de  $^{36}\text{ArD}^+$  que está en MHz. Estas unidades se aplican al resto de elementos de cada fila. Las incertidumbres observadas y predichas ( $\sigma_{\text{obs}}$  y  $\sigma_{\text{cal}}$ ) son valores  $1\sigma$ . Las transiciones con  $\sigma_{\text{obs}}=0$  se han descartado en el ajuste por dar un valor alto de  $\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{cal}}$ .

Referencias: 1) [Cue14]; 2) [Fil88]; 3) [Bow83]; 4) [Bro88]; 5) [Liu87]; 6) [Bra82]; 7) [Joh84]; 8) [Lau88]; 9) [Oda99].

En Astrofísica resulta de gran utilidad calcular el coeficiente de absorción de la línea de interés de una determinada especie para, a partir de él, calcular la opacidad o absorción que se observaría de ella. Como se ha indicado anteriormente, la línea R(0) de la banda  $\nu=1-0$  para los isotopólogos  $^{36}\text{ArH}^+$  y  $^{38}\text{ArH}^+$  debe ser la más intensa a la temperatura del medio interestelar difuso, por lo que en este trabajo fruto de la colaboración con astrofísicos, se ha realizado una estimación de la absorción a distintas temperaturas que se observaría en el IR.

Es posible estimar la absorción,  $\tau(\nu, T)$ , debida a  $\text{ArH}^+$  si se conoce su coeficiente de absorción integrado y su abundancia, a través de la ley de Lambert-Beer:

$$\tau(\nu, T) = \exp(-S(T) \times G(\nu) \times n \times L), \quad 5.4$$

donde  $n$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) es la densidad numérica,  $L$  es el camino óptico de absorción (cm),  $n \times L$  ( $\text{cm}^{-2}$ ) es la densidad de columna,  $G$  es el perfil de la línea normalizado a un área 1,  $S(T)$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) es la intensidad de absorción, que depende de la población (y por tanto de la temperatura) y del momento dipolar de la transición, y equivale al área bajo la línea por molécula y por cm de paso. Cuando el exponente de la exponencial es pequeño se puede considerar:  $\exp(-x) \approx 1 - x$ , y la ecuación anterior se puede expresar como:

$$\tau(\nu, T) \approx 1 - S(T) \times G(\nu) \times n \times L \quad 5.5$$

Conocido  $S(T)$  se puede calcular la absorción que se observaría en el IR con las densidades de columna que se estiman. Aproximando la

forma de la línea por un triángulo (se aproxima bastante a una Gaussiana), y que su área es  $S(T) \times n \times L$ , el valor en el centro de la línea será  $(S(T) \times n \times L)/\text{FWHM}$ .

El coeficiente de absorción de la línea  $R(0)$  se puede calcular a partir del momento dipolar de la transición  $v=1-0$  obtenido por Picqué et al. [Pic00],  $\mu_{1-0} = 0.297$  D, a su vez basado en los cálculos de Rosmus [Ros79] para el momento dipolar permanente del estado vibracional fundamental  $\mu_0 = 2.2$  D. Picqué et al. proporcionan otro valor,  $\mu_{1-0} = 0.194$  D, basado en la determinación experimental de  $\mu_0 = 1.42 \pm 0.6$  D de Laughlin et al. [Lau87]. Sin embargo, Laughlin et al. [Lau89] obtuvieron un nuevo valor de  $\mu_0 = 3.0 \pm 0.6$  D tras un refinamiento de su experimento, en mejor acuerdo con el valor de Rosmus. Además, ambos valores concuerdan con los cálculos a un nivel de teoría mayor realizados por Cheng et al. [Che07] y del análisis de la curva de potencial experimental dada por Molski [Mol01].

Usando  $\mu_{1-0} = 0.297$  D  $S(T)$  es  $9.5 \times 10^{-15}$ ,  $1.6 \times 10^{-15}$ ,  $3.2 \times 10^{-16}$  y  $1.5 \times 10^{-16}$  (en  $\text{cm}^2 \text{ km s}^{-1}$ ) para  $T = 10, 100, 500$  y  $1000$  K, respectivamente. Estos valores para  $S(T)$  deberían reducirse en un factor de  $\sim 2.4$ , o aumentarse en un factor de  $\sim 1.9$ , si se escogiese alguno de los otros valores de  $\mu_0$  de Laughlin et al. ([Lau87] o [Lau89]). Aun teniendo en cuenta esta dispersión, las conclusiones respecto a la posible observación de  $\text{ArH}^+$  en el infrarrojo medio siguen siendo válidas.

Las mejores condiciones para detectar las líneas  $R(0)$  serían en líneas de visión hacia el medio interestelar difuso, donde la temperatura cinética es inferior a  $100$  K y no se espera emisión de la línea  $R(0)$ . Para las densidades de columna estimadas por Barlow et al. [Bar13] ( $nL = 10^{13} \text{ cm}^{-2}/\text{molec}$ ), para una anchura de  $1 \text{ km s}^{-1}$  y el coeficiente de absorción correspondiente  $10 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ km s}^{-1} \text{ molec}^{-1}$ , se podría esperar un pequeño porcentaje de absorción (10%) en la línea  $R(0)$ . Sin embargo, si la temperatura cinética del gas en la Nebulosa del Cangrejo estuviese por encima de  $1000$  K, tanto la línea  $R(0)$  como otras, podrían aparecer en emisión. Para densidades de columna superiores a  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  los distintos isotopólogos de  $\text{ArH}^+$  podrían ser detectados con facilidad en nubes frías difusas usando fuentes brillantes como fondo a través de observaciones en el infrarrojo medio, tal como se apuntó anteriormente.



CAPÍTULO 6:

CINÉTICA DE IONES EN PLASMAS  
FRÍOS DE Ar/H<sub>2</sub>





## 6.1 MOTIVACIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVO

El reciente descubrimiento de argón protonado en distintos entornos químicos del ISM [Bar13, Sch14] ha reavivado el interés por los mecanismos de producción y destrucción de este ion. El estudio de estos mecanismos debe elucidar la aparente paradoja de por qué las mayores concentraciones de ArH<sup>+</sup> que se han conseguido previamente en estudios cinéticos [Men10, Sod13<sup>b</sup>] y espectroscópicos [Bro88, Fil88, Hae83, Joh84, Lau87] (incluido el trabajo realizado en esta Tesis, [Cue14], y descrito en el capítulo 5) han sido con valores tan distintos para las proporciones de H<sub>2</sub> introducidas inicialmente en los reactores (altos y muy pequeños o incluso nulos, respectivamente).

La forma habitual de producir ArH<sup>+</sup> en el laboratorio es mediante descargas eléctricas que contengan Ar y H<sub>2</sub>. Este tipo de descargas han sido estudiadas experimental y teóricamente en numerosas ocasiones [Bal05, Beu99, Bog00, Bog02, Bog08, Gud98, Gud99, Hja10, Kim10, Mas97, Men10, Meu95, Ney03, Rad95, Sod13<sup>a</sup>, Sod13<sup>b</sup>], debido en gran parte al interés que suscitan en aplicaciones tan diversas como el análisis elemental [Hod00, Mar07, New04, Wey10], la pulverización catódica [Bud01, Bud99, Sai13, Tab96], la deposición de películas delgadas [Den04, Lai04], la hidrogenación [Fox11, Yeh99] o la funcionalización de materiales nanoestructurados [Ost07, Ost13]. En todos estos estudios se abordan cuestiones tan controvertidas como la pérdida anómala de la ionización total tras la adición de H<sub>2</sub> a un plasma de Ar, la modificación de las distribuciones de energía electrónica, el papel de los átomos de Ar metaestable y de los estados excitados del H<sub>2</sub>, la reorganización de los precursores o los distintos efectos que la pulverización física y química tienen en las características de las películas depositadas.

En algunos de los estudios que se citan se ha hecho hincapié en la química de iones en los plasmas Ar/H<sub>2</sub>, con modelos teóricos desarrollados para los distintos tipos de descargas luminiscentes [Bog00, Bog02, Bog08]. En concreto, en su modelo de Monte Carlo para descargas en corriente continua, Bogaerts y Gijbels simularon las condiciones de una descarga luminiscente típica (70 Pa y 1% H<sub>2</sub> en Ar) utilizada para ICP-MS (de sus siglas en inglés “Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry”) [Bog02]. Los cálculos condujeron a una distribución iónica dominada por Ar<sup>+</sup>, seguido por ArH<sup>+</sup> y H<sub>3</sub><sup>+</sup>, y con pequeñas cantidades de H<sup>+</sup> y H<sub>2</sub><sup>+</sup>. Se

obtuvieron también distribuciones iónicas similares desde el punto de vista cualitativo para una descarga en corriente continua tipo Grimm a mayor presión (850 Pa) [Bog08] y para otra descarga de radiofrecuencia (rf) operada a presiones menores (7-33 Pa) [Ney03]. Los resultados de estos modelos, aunque fueron de gran ayuda para identificar procesos clave en las descargas, no se pudieron comparar con medidas experimentales. Asimismo, las distribuciones de las densidades de iones en descargas de acoplamiento inductivo de radiofrecuencia se han modelado pero no medido en trabajos recientes [Hja10, Kim10]. En estos trabajos se desarrollaron modelos auto-consistentes (i.e. que tienen en cuenta explícitamente la cinética de las colisiones electrónicas) para estudiar descargas de Ar/H<sub>2</sub> con proporciones de mezcla variables en los intervalos de presión de 2.7-8 Pa y 0.13-13 Pa, respectivamente. En ambos casos los iones principales fueron Ar<sup>+</sup>, H<sub>3</sub><sup>+</sup> y ArH<sup>+</sup>, con concentraciones relativas distintas según la presión y condiciones de mezcla, pero en ningún caso el ArH<sup>+</sup> fue el ion predominante.

Recientemente se ha realizado una comparación exhaustiva entre distribuciones iónicas experimentales y cálculos teóricos para plasmas de rf (1 Pa) [Sod13<sup>a</sup>, Sod13<sup>b</sup>]. Estas medidas, a diferencia de los cálculos de Hjartarson et al. y Kimura y Kasugai [Hja10, Kim10], han revelado que ArH<sup>+</sup> es el ion dominante en gran parte del intervalo de proporciones de mezcla estudiado, donde concentra dos tercios de la carga positiva. El modelo de Sode et al. [Sod13<sup>b</sup>] reprodujo las tendencias globales en la evolución de las distribuciones iónicas, pero subestimó la concentración de ArH<sup>+</sup> medida en tanto que sobreestimó las densidades de H<sub>x</sub><sup>+</sup>. Estos autores observaron que sus medidas experimentales y sus cálculos podían concordar mejor si asumían para la reacción  $ArH^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + Ar$  un coeficiente cinético cero en lugar de los valores relativamente elevados que se encuentran en la literatura ( $> 5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [Ani93]).

Mientras que la mayoría de estos estudios se centran en mezclas de Ar/H<sub>2</sub> con una proporción de H<sub>2</sub> baja para imitar las condiciones típicas de las descargas utilizadas para aplicaciones prácticas, en el grupo de Plasmas Fríos del IEM se realizó una comparación similar para plasmas generados en descargas en cátodo hueco y corriente continua en mezclas dominadas por H<sub>2</sub> [Men10]. En este trabajo se investigaron mezclas con una proporción del 15% de Ar para presiones de 0.7 y 2 Pa y se encontró que, para esta pequeña fracción de Ar, las descargas estaban dominadas por H<sub>3</sub><sup>+</sup> a 2 Pa y H<sub>3</sub><sup>+</sup> y H<sub>2</sub><sup>+</sup> para 0.7 Pa, siendo los iones ArH<sup>+</sup> los segundos en importancia. Además, se detectó la presencia de una pequeña cantidad de

iones Ar<sup>2+</sup>, lo cual apunta directamente a la relevancia de los electrones de alta energía (> 50 eV). De hecho, las distribuciones iónicas medidas se podían representar bien mediante un modelo cinético en el que se considerase una pequeñísima fracción de estos electrones.

Las descargas en cátodo hueco y otros tipos de descargas luminiscentes en corriente continua se han utilizado en estudios espectroscópicos del ion ArH<sup>+</sup>, algunos de ellos mencionados en el capítulo 5 [Bra82, Bro88, Fil88, Hae83, Joh84, Lau89], incluido el trabajo llevado a cabo en esta Tesis [Cue14]. En estos trabajos las descargas, por lo general, se han operado a presiones mayores (> 30 Pa) que los trabajos comentados en los párrafos anteriores. Como se mencionó en el capítulo anterior, en los trabajos espectroscópicos se ha maximizado empíricamente la concentración absoluta de ArH<sup>+</sup> en la descarga, encontrándose que las mayores señales para este ion se obtenían con una pequeña fracción de H<sub>2</sub> [Bro88, Hae83, Joh84, Lau89] o incluso en ausencia de éste como precursor en la mezcla [Bra82, Cue14]. Esta aparente paradoja sugiere que el H<sub>2</sub> procedente de pequeñas impurezas o de las paredes del reactor es suficiente para producir cantidades significativas de ArH<sup>+</sup> en el plasma.

A la vista de todo esto, el estudio que se presenta en esta Tesis pretende arrojar luz sobre los detalles de la química de iones en este tipo de plasmas, centrándose en los procesos que conducen a la formación y destrucción de ArH<sup>+</sup> en diferentes condiciones del plasma. Se han investigado descargas de cátodo hueco en un rango de 0-100% de fracciones [H<sub>2</sub>] / ([H<sub>2</sub>] + [Ar]) para dos presiones diferentes, 1.5 y 8 Pa. Para ello, se ha combinado el diagnóstico experimental, que incluye la medida de temperaturas y densidades electrónicas así como las distribuciones de las especies neutras e iones, con un modelo cinético simple de la química de iones.

## 6.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las descargas se han estudiado con la corriente del plasma a un valor fijo de 150 mA y los voltajes entre 300 y 400 V, lo que corresponde a potencias de descarga de 45 a 60 W. Para iniciar la descarga se ha empleado el cañón de electrones a 2 A y -2000 V<sub>dc</sub>.

Como se ha mencionado en el capítulo 2, los flujos de los iones se han calculado mediante la integración de las distribuciones de energía de los iones registradas con el monitor de plasmas PPM (calibrado a las distintas masas con He, Ne y Ar) para cada ion individual. Estas distribuciones medidas en el cátodo suelen ser estrechas para las presiones de trabajo, con un pico cerca del valor del potencial cátodo-ánodo, lo que indica que, para las energías comparativamente altas de los iones que llegan al cátodo, apenas hay colisiones en la vaina del plasma. Esto significa que el número de colisiones efectivas es bajo y no debe distorsionar apreciablemente los flujos de iones entre plasma y cátodo. Sólo se observan efectos apreciables de colisiones en la vaina en iones susceptibles de sufrir intercambio de carga simétrica con los neutros dominantes (Ar<sup>+</sup> y H<sub>2</sub><sup>+</sup>). Este proceso, caracterizado por secciones eficaces grandes, provoca la aparición de una cola de baja energía que crece a expensas del pico estrecho a aumentar la presión [Tan09], pero no debe causar una reducción significativa del flujo medido de estos iones. Para los potenciales típicos de la vaina en este trabajo, también podría ocurrir el intercambio de carga asimétrico entre Ar<sup>+</sup> y H<sub>2</sub> [Men10]; no obstante, los resultados obtenidos sugieren que este proceso no es relevante.

La mayor parte de las medidas experimentales se han llevado a cabo con un voltaje en el multiplicador (SEM) de 3200 V y se ha visto que la sensibilidad de detección relativa para un ion monocargado determinado de masa  $m_i$  es proporcional a  $\sim m_i^{-0.22}$ . Sin embargo, algunos de los experimentos realizados con este voltaje llevaron a una saturación de la señal ( $> 2 \times 10^6$  cuentas s<sup>-1</sup>), así que fue necesario utilizar un voltaje de 2800 V. Para estos casos, la sensibilidad relativa ion-masa fue de  $\sim m_i^{-0.71}$ . No se ha tomado en consideración la dependencia de la sensibilidad del PPM con la energía del ion que llega porque se asume que es una fuente de error muy pequeña dado lo estrechas que son las distribuciones de energía estudiadas.

Para estimar las densidades globales de carga a partir de las curvas características de la sonda doble de Langmuir con la que se miden las

temperaturas y densidades electrónicas, se utiliza una masa iónica promedio ponderada en cada caso de acuerdo con las distribuciones de densidad de los iones que se deducen de las medidas en el PPM.

## 6.3 MODELO CINÉTICO

Para el análisis de las medidas experimentales se ha utilizado un modelo cinético simple desarrollado en trabajos previos en el grupo de Plasmas Fríos [Men06, Men10]. El modelo se basa en la integración numérica de un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas que dan cuenta de la evolución temporal de las especies químicas del plasma desde el comienzo de la descarga hasta el estado estacionario. El modelo toma como parámetros de entrada las presiones parciales y los flujos de los gases precursores, así como las temperaturas y densidades electrónicas ( $T_e, n_e$ ) experimentales, supuestas homogéneas dentro del volumen del plasma. Se supone, además, que la temperatura de los iones,  $T_{ion}$ , es similar a la temperatura del gas ( $T_{ion} = 300\text{-}400\text{ K}$ ), análogamente a lo que se ha observado en estudios espectroscópicos previos de descargas en cátodo hueco [Cue14, Par13], y que la química del plasma está controlada por el conjunto de reacciones homogéneas y heterogéneas recogidas en la primera columna de la Tabla 6.1 y Tabla 6.2, respectivamente.

En la segunda columna se incluyen los coeficientes cinéticos para procesos de colisión con los electrones del plasma, cuya distribución de velocidades se aproxima a una maxwelliana. En general, estos valores se han obtenido a partir de secciones eficaces utilizando la expresión:  $k = \langle \sigma v \rangle$ , donde  $\sigma$  es la sección eficaz para un proceso dado y  $v$  la velocidad relativa del par que colisiona. Se utilizan funciones de tipo Arrhenius o polinomios para expresar la dependencia de estos coeficientes cinéticos con la temperatura electrónica. En su mayor parte se han tomado de la compilación de Anicich [Ani93]. Para la reacción 18 ( $\text{H}_3^+ + \text{Ar}$ ) se considera también un valor alternativo, mucho menor, extraído de las tablas de Albritton [Alb78]. El significado de los dos valores se discute ampliamente en la próxima sección.

**Tabla 6.1:** Reacciones homogéneas y coeficientes cinéticos,  $k$  ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ).  $k^A$ :

Coeficientes cinéticos para electrones maxwellianos a  $T_e$  (eV).  $k^B$ : Coeficientes cinéticos para electrones de alta energía ( $> 50$  eV). Se dan dos valores alternativos para el coeficiente cinético de la reacción (18):  ${}^Hk_{18}$  y  ${}^Ik_{18}$ . El origen de estos coeficientes y su influencia en las simulaciones del modelo se discute en el texto.

Entre paréntesis se indican las referencias utilizadas como fuentes para los correspondientes coeficientes cinéticos.

Reacciones Homogéneas	$k^A$	$k^B$
(1) $\text{H} + \text{e} \rightarrow \text{H}^+ + 2\text{e}$	$6.50 \times 10^{-9} \times T_e^{0.49} \times e^{-12.89/T_e}$ ([Men06])	$4.2 \times 10^{-8}$ ([Men10])
(2) $\text{H}_2 + \text{e} \rightarrow \text{H}^+ + \text{H} + 2\text{e}$	$3.00 \times 10^{-8} \times T_e^{0.44} \times e^{-37.73/T_e}$ ([Men06])	$4.5 \times 10^{-9}$ ([Men10])
(3) $\text{H}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}^+ + \text{H} + \text{e}$	$1.07 \times 10^{-7} \times T_e^{0.049} \times e^{-9.69/T_e}$ ([Men06])	
(4) $\text{H}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}$	$2.12 \times 10^{-9} \times T_e^{0.31} \times e^{-23.30/T_e}$ ([Men06])	
(5) $\text{H}_2^+ + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}^+$	$6.4 \times 10^{-10}$ ([Ani93])	
(6) $\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{H}$	$1.19 \times 10^{-22}$ ([Men06])	
(7) $\text{H}_2 + \text{e} \rightarrow \text{H}_2^+ + 2\text{e}$	$3.12 \times 10^{-8} \times T_e^{0.17} \times e^{-20.08/T_e}$ ([Men06])	$5.0 \times 10^{-8}$ ([Men10])
(8) $\text{H}_3^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{H} + \text{e}$	$4.85 \times 10^{-7} \times T_e^{-0.05} \times e^{-19.17/T_e}$ ([Men06])	
(9) $\text{H}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}^* + \text{H}$	$a + b \times T_e + c \times T_e^2 + d \times T_e^3$ $+ e \times T_e^{4a}$ ([Men06])	
(10) $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$	$2.0 \times 10^{-9}$ ([Ani93])	
(11) $\text{H}_3^+ + \text{e} \rightarrow 3\text{H}$	$0.5 \times K^b$ ([Men06])	
(12) $\text{H}_3^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$	$0.5 \times K^b$ ([Men06])	

Reacciones Homogéneas	$k^A$	$k^B$
(13) $H_2 + e \rightarrow 2 H + e$	$1.75 \times 10^{-7} \times T_e^{-1.24} \times e^{-12.59/T_e}$ ([Men06])	$1 \times 10^{-8}$ ([Men10])
(14) $Ar + e \rightarrow Ar^+ + 2e$	$2.53 \times 10^{-8} \times T_e^{0.5} \times e^{-16.3/T_e}$ ([Men10])	$1.6 \times 10^{-7}$ ([Men10])
(15) $Ar + e \rightarrow Ar^{2+} + 3e$	$2.58 \times 10^{-9} \times T_e^{0.5} \times e^{-47/T_e}$ ([Men10])	$1.1 \times 10^{-8}$ ([Men10])
(16) $Ar^+ + e \rightarrow Ar^{2+} + 2e$	$1.9 \times 10^{-8} \times T_e^{0.5} \times e^{-27.7/T_e}$ ([Men10])	
(17) $H_2^+ + Ar \rightarrow ArH^+ + H$	$2.1 \times 10^{-9}$ ([Ani93])	
(18) $H_3^+ + Ar \rightarrow ArH^+ + H_2$	$^H k_{18} = 3.65 \times 10^{-10}$ ([Ani93])	
	$^L k_{18} = 1 \times 10^{-11}$ ([Alb78])	
(19) $Ar^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + Ar$	$0.02 \times 8.9 \times 10^{-10}$ ([Ani93])	
(20) $Ar^+ + H_2 \rightarrow ArH^+ + H$	$0.98 \times 8.9 \times 10^{-10}$ ([Ani93])	
(21) $ArH^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + Ar$	$6.3 \times 10^{-10}$ ([Ani93])	
(22) $Ar + e \rightarrow Ar^* + e$	$9.90 \times 10^{-10} \times T_e^{-0.08} \times e^{-11.72/T_e}$ ([Hja10])	$2.4 \times 10^{-8}$ ([Bog02])
(23) $Ar^* + H_2 \rightarrow 2H + Ar$	$7.0 \times 10^{-11}$ ([Bog02])	
(24) $Ar^* + Ar^* \rightarrow Ar + Ar^+ + e$	$6.4 \times 10^{-10}$ ([Bog02])	

<sup>a</sup>  $a = 7.51 \times 10^{-9}$ ,  $b = -1.12 \times 10^{-9}$ ,  $c = 1.03 \times 10^{-10}$ ,  $d = -4.15 \times 10^{-12}$ ,  $e = 5.86 \times 10^{-14}$ .

<sup>b</sup>  $K = 8.39 \times 10^{-9} + 3.02 \times 10^{-9} \times T_e - 3.80 \times 10^{-10} \times T_e^2 + 1.31 \times 10^{-11} \times T_e^3 + 2.42 \times 10^{-13} \times T_e^4 - 2.30 \times 10^{-14} \times T_e^5 + 3.55 \times 10^{-16} \times T_e^6$ .

En las descargas de cátodo hueco hay un componente de alta energía en la distribución de energía electrónica, que procede de la emisión de electrones secundarios por parte del cátodo y que es responsable de la aparición de  $\text{Ar}^{2+}$  (con un umbral cercano a 50 eV) en los plasmas que se estudian. En la tercera columna de la Tabla 6.1 se incluye una serie de coeficientes cinéticos para electrones de alta energía (50-300 eV) obtenidos también a partir de datos de secciones eficaces (véase la referencia [Men10] para mayor detalle). La densidad de electrones de alta energía es muy baja. En este trabajo se han usado fracciones de electrones de alta energía de  $3 \times 10^{-4}$  y  $3 \times 10^{-6}$  para las descargas de 1.5 y 8 Pa respectivamente, que son suficientes para justificar aproximadamente las concentraciones de  $\text{Ar}^{2+}$  observadas. Estas pequeñas cantidades de electrones de alta energía son indetectables en las medidas de la sonda de Langmuir, y su influencia es inapreciable en la química global del plasma.

Los procesos heterogéneos incluidos en el modelo (Tabla 6.2) se reducen a la recombinación de átomos de hidrógeno para formar  $\text{H}_2$  y a la neutralización de los iones positivos que llegan a la pared. De modo análogo a como se hizo en trabajos previos del grupo [Men06, Men10], estos procesos se describen por medio de un único coeficiente,  $\gamma$ , que indica la probabilidad de que cada choque resulte efectivo.

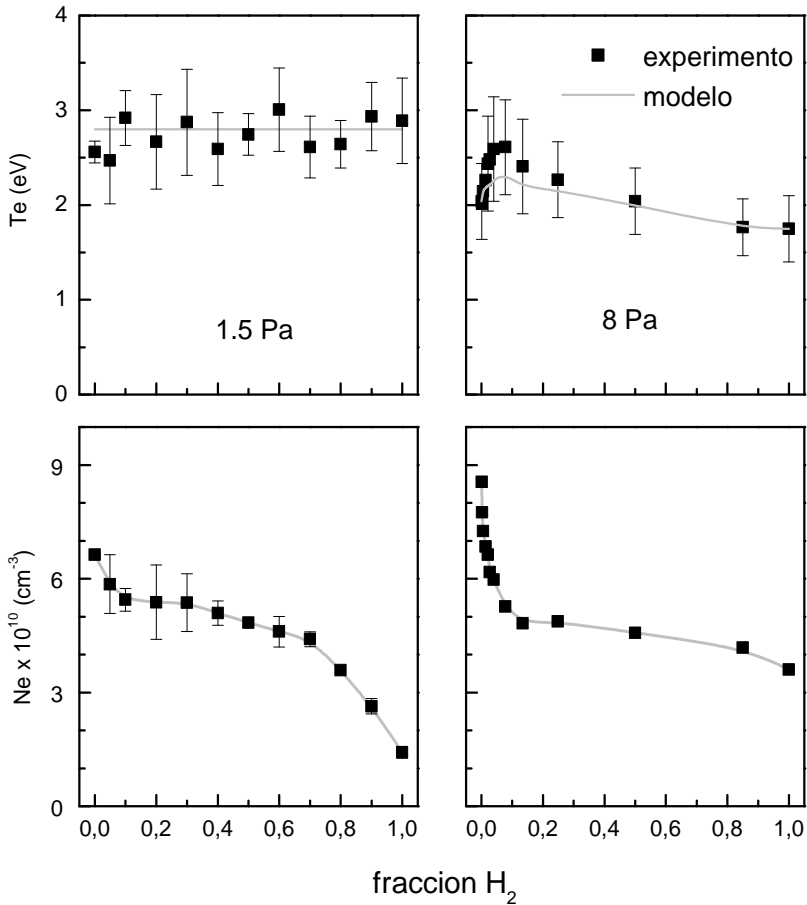
**Tabla 6.2:** Procesos Heterogéneos

Reacciones Heterogéneas	Probabilidad
(1) $\text{H} + \text{Pared} \rightarrow \text{H}_2$	$\gamma = 0.03$
(2) $\text{H}^+ + \text{Pared} \rightarrow \text{H}$	$\gamma = 1$
(3) $\text{H}_2^+ + \text{Pared} \rightarrow \text{H}_2$	$\gamma = 1$
(4) $\text{H}_3^+ + \text{Pared} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$	$\gamma = 1$
(5) $\text{Ar}^+ + \text{Pared} \rightarrow \text{Ar}$	$\gamma = 1$
(6) $\text{ArH}^+ + \text{Pared} \rightarrow \text{Ar} + \text{H}$	$\gamma = 1$
(7) $\text{Ar}^{2+} + \text{Pared} \rightarrow \text{Ar}$	$\gamma = 1$
(8) $\text{Ar}^* + \text{Pared} \rightarrow \text{Ar}$	$\gamma = 1$



## 6.4 RESULTADOS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En la Figura 6.1 se muestran las temperaturas y densidades de electrones, medidas con la sonda doble de Langmuir, en función de la fracción inicial de H<sub>2</sub>, que viene dada por el cociente:  $[H_2]/([H_2]+[Ar])$ .



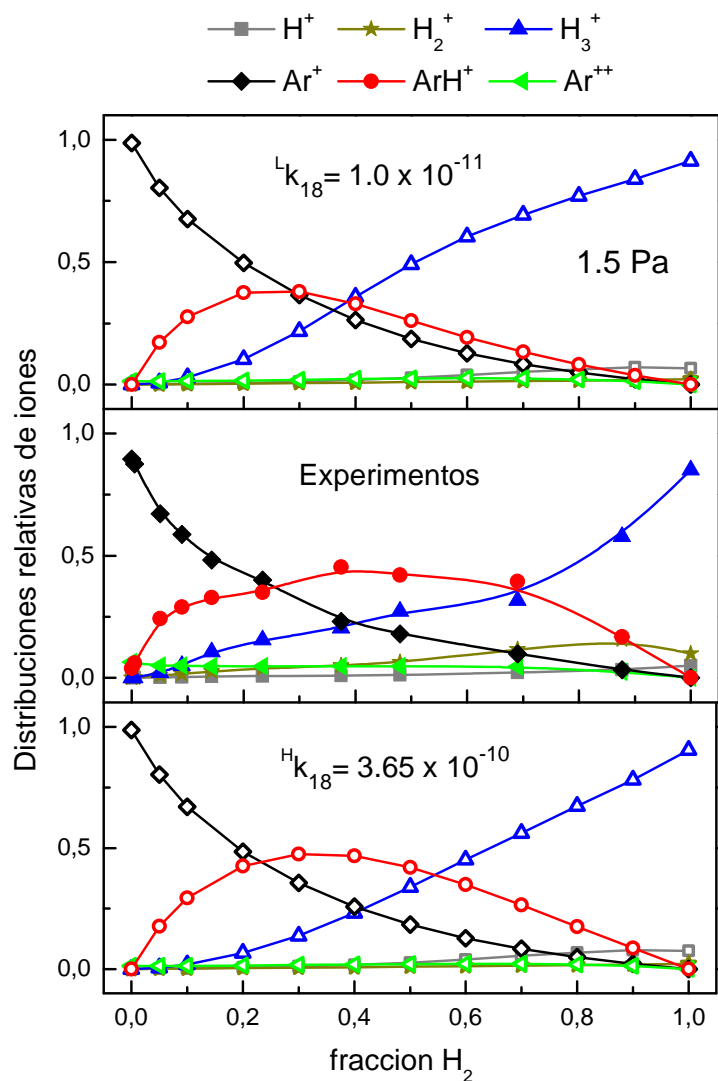
**Figura 6.1:** Evolución de la temperatura (paneles superiores) y densidad electrónica (paneles inferiores) en función de la fracción de H<sub>2</sub> para las descargas de 1.5 Pa (izquierda) y 8 Pa (derecha). Los símbolos en negro corresponden a los valores experimentales y las líneas en gris a los valores usados en el modelo cinético (adaptada de la Figura 1 de [Jim14]).

Las temperaturas electrónicas medidas son menores para la descarga de presión más alta (8 Pa) de acuerdo con lo que cabría esperar intuitivamente, ya que a mayor presión la mayor frecuencia de colisiones permite una mejor transferencia de energía de los electrones al gas. Para 1.5 Pa,  $T_e \sim 2.8$  eV, independientemente de la fracción de  $H_2$ , mientras que para 8 Pa,  $T_e = 2.6$  eV para fracciones de  $H_2 \sim 0.1$  y para el resto de fracciones oscila entre 1.7 y 2.2 eV.

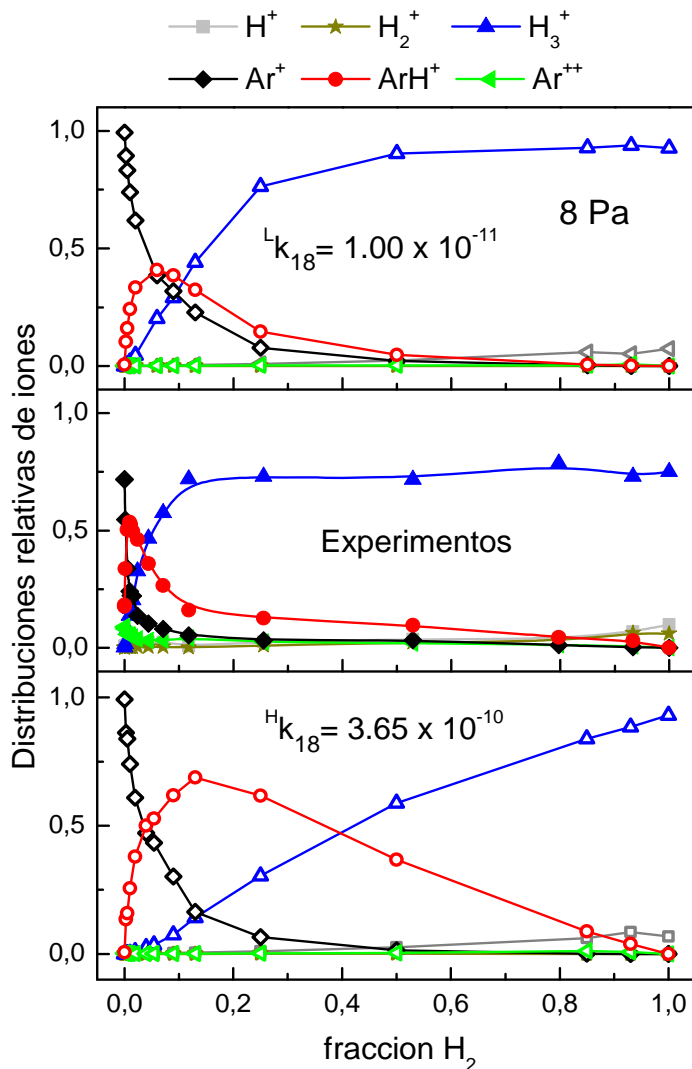
En los experimentos realizados en esta Tesis, la corriente de la descarga se mantiene fija en todos los casos, por lo que la evolución de las densidades electrónicas en función de la fracción de  $H_2$  refleja la composición iónica de los plasmas producidos, que se describe en los párrafos siguientes. La condición de electroneutralidad establece que el número de cargas positivas sea igual al de las negativas y, puesto que en los plasmas objeto de estudio prácticamente toda la carga negativa la llevan los electrones y la positiva los iones monocargados, debe cumplirse:  $n_{electrones} = n_{iones}$ . Si el plasma está compuesto por iones pesados ( $Ar^+$ ,  $ArH^+$ ), éstos fluyen más despacio hacia el cátodo que iones ligeros ( $H_3^+$  principalmente) y permiten que se acumule una mayor densidad de electrones. Puede observarse, que a las dos presiones estudiadas, las mayores densidades electrónicas se obtienen para descargas de Ar puro y las más bajas para descargas de  $H_2$  puro.

Las distribuciones relativas de iones medidas en los experimentos se representan en las Figuras 6.2 a 6.5 en función de la fracción inicial de  $H_2$ . En las mismas figuras se comparan las medidas con predicciones del modelo cinético. Teniendo en cuenta la condición de electroneutralidad del plasma, las concentraciones absolutas de los iones pueden obtenerse fácilmente a partir de las densidades de electrones de la Figura 6.1.

Prácticamente en todos los casos la carga positiva del plasma se concentra fundamentalmente en tres iones:  $Ar^+$ ,  $ArH^+$  y  $H_3^+$ , aunque la importancia relativa de cada uno de ellos depende mucho de la presión y de la composición inicial de la mezcla. El predominio de estos iones en los plasmas estudiados aparece especialmente destacado en las Figura 6.2 y 6.3, en las que las concentraciones de los iones se representan en escala lineal.



**Figura 6.2:** Distribuciones relativas de iones en función de la fracción de H<sub>2</sub> para la descarga de 1.5 Pa. Panel intermedio: medidas experimentales. Panel inferior: Simulación con  ${}^Hk_{18}$ . Panel superior: Simulación con  ${}^Lk_{18}$  (adaptada de la Figura 2 de [Jim14]).



**Figura 6.3:** Igual que la **Figura 6.2** pero para la descarga de 8 Pa (adaptada de la Figura 3 de [Jim14]).

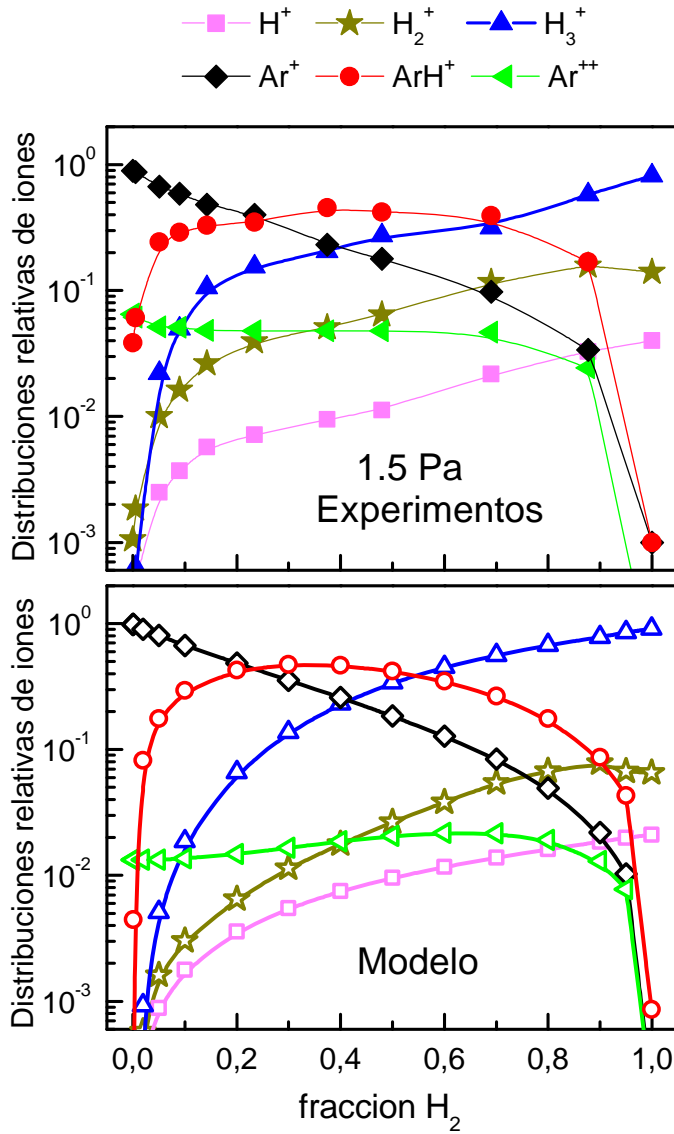
Los paneles centrales de estas dos figuras muestran los resultados experimentales para las dos presiones estudiadas. En ellos puede verse claramente que el aumento de la presión de la descarga desde 1.5 Pa hasta 8 Pa conduce a: (1) un desplazamiento pronunciado del máximo de  $ArH^+$  hacia la zona de bajas fracciones de  $H_2$ , (2) una reducción drástica de la región de predominio de  $Ar^+$  y (3) un marcado aumento de la zona en la

que H<sub>3</sub><sup>+</sup> es preponderante. Estos cambios en la composición proporcionan una información muy valiosa sobre la química de los plasmas. Para determinar los mecanismos dominantes en cada caso se ha aplicado el modelo cinético descrito anteriormente. En los paneles superiores e inferiores de las Figuras 6.2 y 6.3 se muestran los resultados de la aplicación del modelo en dos supuestos. Para los cálculos se han utilizado los coeficientes cinéticos de las Tablas 6.1 y 6.2 y los valores de  $n_e$  y  $T_e$  obtenidos a partir de las medidas de la sondas de Langmuir (Figura 6.1). La única diferencia entre las dos simulaciones es el valor del coeficiente cinético de la reacción 18 ( $H_3^+ + Ar \rightarrow ArH^+ + H_2$ ), que puede depender mucho de la excitación vibracional de H<sub>3</sub><sup>+</sup> como se comentará más adelante. En los paneles inferiores se representan las simulaciones con el más alto de los dos coeficientes usados,  ${}^Hk_{18}$ , que es el recomendado en la compilación de Anicich [Ani93], y en los paneles superiores se muestran los resultados del modelo con el valor más bajo,  ${}^Lk_{18}$ , que está tomado de las tablas de Albritton [Alb78]. Comparando las figuras, puede verse que  ${}^Lk_{18}$  es más adecuado para la presión más alta y  ${}^Hk_{18}$  para la más baja. Con estos coeficientes cinéticos las principales características de las distribuciones de iones se reproducen razonablemente bien. En la descarga de 8 Pa, el acuerdo entre modelo (con  ${}^Hk_{18}$ ) y experimento mejora aún más si se emplea una  $T_e = 1.8$  eV. Ello se debe seguramente al despoblamiento selectivo de la cola de alta energía de la distribución electrónica, cuya importancia aumenta al subir la presión. En la práctica esto es equivalente a una Maxwelliana a  $T_e$  más baja. Por consistencia se ha restringido la comparación a los valores de  $T_e$  obtenidos con la sonda de Langmuir, y esta simulación no se muestra en las figuras.

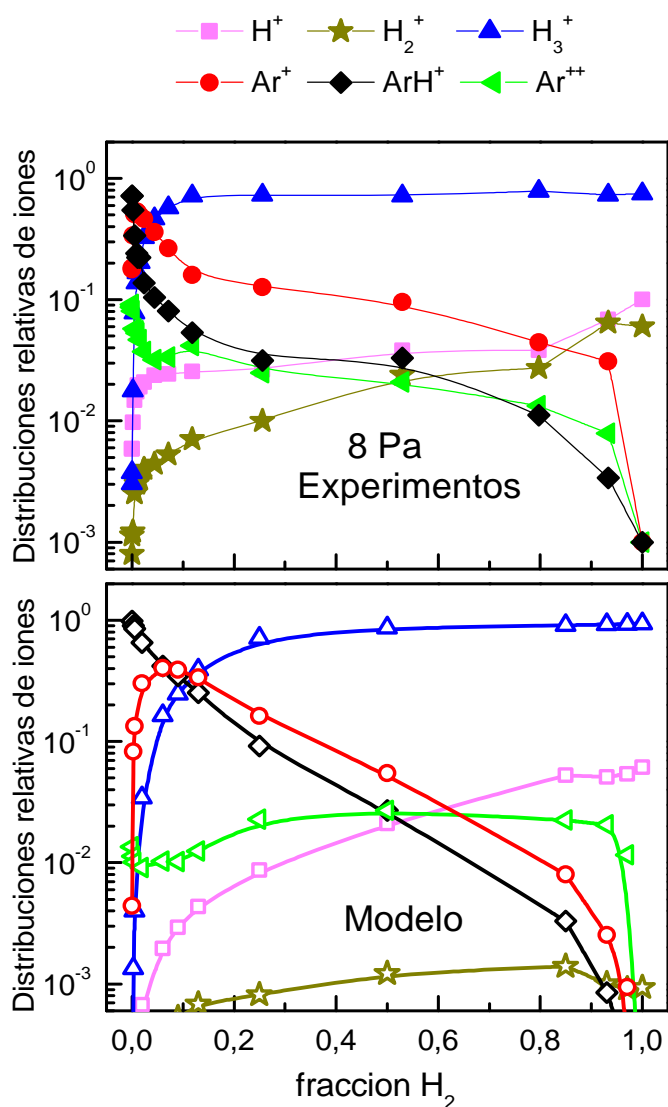
Las distribuciones de los iones minoritarios (Ar<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup> y H<sub>2</sub><sup>+</sup>) en ambas descargas pueden observarse en las Figuras 6.4 y 6.5, respectivamente, en las que se ha usado una escala logarítmica. Por sencillez, en estas figuras sólo se muestran las simulaciones que mejor coinciden con los datos experimentales (i.e. las correspondientes a  ${}^Hk_{18}$  para 1.5 Pa y a  ${}^Lk_{18}$  para 8 Pa). Aunque las tendencias generales de las distribuciones se reproducen en los cálculos, el acuerdo entre medidas y simulaciones es peor para los iones minoritarios que para los mayoritarios; en especial el modelo subestima mucho la concentración de H<sub>2</sub><sup>+</sup>. En lo sucesivo esta discusión se centrará en los tres iones mayoritarios.

El análisis de los resultados, a la luz del modelo cinético, muestra que las diferencias entre las distribuciones de los iones mayoritarios (Ar<sup>+</sup>, ArH<sup>+</sup> y H<sub>3</sub><sup>+</sup>) a las dos presiones de descarga estudiadas vienen determinadas

por dos factores clave: la temperatura electrónica y el valor de  $k_{18}$ , que está estrechamente relacionado con la excitación vibracional de  $H_3^+$ .



**Figura 6.4:** Distribuciones relativas de iones para la descarga de 1.5 Pa. Panel superior: medidas experimentales. Panel inferior: simulación con  $H_{k18} = 3.65 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  y una fracción de  $3 \times 10^{-4}$  electrones de alta energía ( $>50 \text{ eV}$ ) (figura adaptada de Figura 4 de [Jim14]).



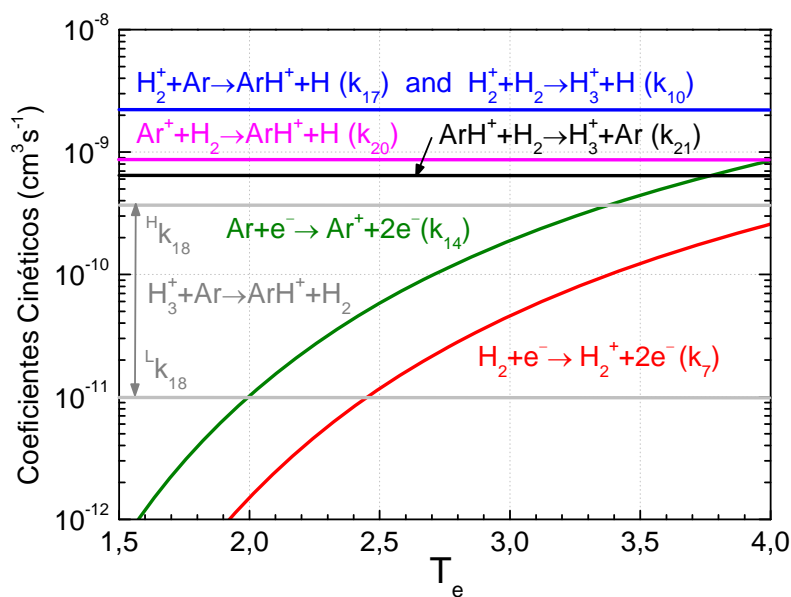
**Figura 6.5:** Distribuciones relativas de iones para la descarga de 8 Pa. Panel superior: medidas experimentales. Panel inferior: simulación con  $k_{18} = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  y una fracción de  $3 \times 10^{-6}$  electrones de alta energía ( $>50 \text{ eV}$ ) (figura adaptada de Figura 5 de [Jim14]).

El efecto de la temperatura electrónica se puede ver claramente en la Figura 6.6. Para cualquier valor de  $T_e$ , el coeficiente de ionización por impacto electrónico del Ar ( $k_{14}$ ) es 6 ó 7 veces mayor que el de  $H_2$  ( $k_7$ ); por tanto, entre los iones primarios,  $Ar^+$  prevalecerá sobre  $H_2^+$  hasta valores muy altos de la concentración de hidrógeno. Por otra parte, una caída en la temperatura electrónica de 3 a 2 eV, similar a la observada al aumentar la presión de la descarga de 1.5 a 8 Pa, disminuye los valores de  $k_7$  y  $k_{14}$  aproximadamente en un factor 30 y aumenta mucho la importancia de las reacciones ion-molécula frente a las ionizaciones por impacto electrónico. Esto explica la caída brusca de la concentración de  $Ar^+$  con la fracción de  $H_2$  en la descarga de 8 Pa. Los iones primarios  $Ar^+$  generados por impacto electrónico (reacción 14) se transforman inmediatamente en  $ArH^+$  mediante la reacción 20, cuyo coeficiente cinético,  $k_{20}$ , es casi cien veces mayor que  $k_{14}$  para  $T_e = 2$  eV. En la descarga de 1.5 Pa ( $T_e \approx 3$  eV), el cociente entre  $k_{20}$  y  $k_{14}$  es sólo un factor 4, y la evolución de las concentraciones de  $Ar^+$  y  $ArH^+$  es más gradual. Al seguir aumentando la proporción de  $H_2$ , las colisiones de  $ArH^+$  con  $H_2$  (reacción 21) adquieren mayor importancia y conducen a la producción de  $H_3^+$ . Parte de estos iones  $H_3^+$  pueden transformarse de nuevo en  $ArH^+$  a través de la reacción 18. Las reacciones 10 y 17 también pueden contribuir a la formación de  $H_3^+$  y  $ArH^+$ , pero en los plasmas estudiados, con bajas concentraciones de  $H_2^+$ , son canales minoritarios.

El importante papel de la energía interna en el equilibrio entre las reacciones 18 y 21, que transforman  $H_3^+$  en  $ArH^+$  y viceversa, se ha tratado en trabajos previos [Bla77, Rak81, Row95, Smi76, Vil82]. La reacción 21, que lleva de  $ArH^+$  a  $H_3^+$ , es exotérmica en  $\approx 0.55$  eV [Vil82]. Para esta reacción se ha utilizado en el modelo el valor  $k_{21} = 6.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  recomendado por Anicich [Ani93], basado en medidas de varios grupos que conducen consistentemente a valores elevados ( $> 5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). La reacción inversa (18) que lleva de  $H_3^+$  a  $ArH^+$  es endotérmica en  $\approx 0.55$  eV. En este caso, el valor recomendado por Anicich [Ani93],  $k_{18} = 3.65 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , corresponde a las medidas de resonancia ciclotrónica de iones (RCI) de Bowers y Elleman [Bow69]. En este experimento, los iones  $H_3^+$  se produjeron a partir de la reacción  $H_2^+ + H_2$  (reacción 10 de nuestro modelo). Los autores del trabajo hacen notar que gran parte de la elevada exoergicidad de esta reacción (1.72 eV) podría aparecer como excitación vibracional del  $H_3^+$  formado y que, dada la baja presión de los experimentos de RCI, esta excitación vibracional no se desactivaría significativamente por



colisiones. Bowers y Elleman sugieren que el elevado valor de  $k_{18}$  obtenido en este experimento correspondería pues a  $[\text{H}_3^+]^* + \text{Ar}$  aunque no pueden cuantificar la excitación del ion. Conviene observar que para una excitación interna superior a 0.55 eV la reacción se vuelve exotérmica. Este valor del coeficiente cinético es el que se ha tomado como  ${}^H k_{18}$  en el modelo empleado aquí. En un trabajo posterior, realizado a presiones más altas en un reactor de flujo, Roche et al. [Roc71] indicaron que el valor de  $k_{18}$  para la reacción endotérmica, correspondiente a  $\text{H}_3^+$  relajado, debería ser al menos un orden de magnitud más bajo que  $k_{21}$ . Considerando este experimento, Albritton [Alb78] propuso un límite superior de  $k_{18} = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , y éste es el valor que se ha tomado como  ${}^L k_{18}$  en el modelo desarrollado en nuestro grupo. Los valores de  ${}^H k_{18}$ ,  ${}^L k_{18}$  y los del resto de los coeficientes cinéticos para las reacciones ion-molécula más relevantes se han representado también en la Figura 6.6.



**Figura 6.6:** Coeficientes cinéticos para las reacciones por impacto electrónico e ion-molécula más relevantes en las descargas de Ar/H<sub>2</sub> en función de la temperatura electrónica. Se muestran los dos valores de  $k_{18}$  utilizados en las simulaciones (adaptada de Figura 6 de [Jim14]).

Los trabajos experimentales y teóricos de la bibliografía [Bla77, Eak85, Kim74, Lev69, Smi76] indican que el ion  $\text{H}_3^+$  formado en la

reacción 10 nace vibracionalmente excitado, pero es difícil precisar en qué grado. Tampoco es fácil establecer su eficiencia de relajación colisional en distintos entornos. A pesar de ello, es razonable suponer que, dadas las presiones de trabajo y las dimensiones del reactor, la relajación colisional del  $\text{H}_3^+$  será mucho mayor en los experimentos a 8 Pa que en los realizados a 1.5 Pa. Para simular la reacción con  $\text{H}_3^+$  vibracionalmente relajado se ha introducido en el modelo la constante  $^1k_{18}$  recomendada por Albritton [Alb78]. Como se puede ver en el panel superior de la Figura 6.3, con esta constante de reacción se obtiene un mejor acuerdo con los resultados experimentales a 8 Pa. Sin embargo, para los experimentos a 1.5 Pa, los cálculos utilizando  $^1k_{18}$ , que corresponden a  $\text{H}_3^+$  vibracionalmente excitado (panel inferior de la Figura 6.2) reproducen mejor las medidas.

En resumen, el aumento de la presión de la descarga tiene un efecto doble sobre la concentración de  $\text{ArH}^+$ . Por un lado, baja la temperatura electrónica, con lo que disminuye la velocidad de formación de  $\text{Ar}^+$  que es el principal precursor de  $\text{ArH}^+$ . Por otro lado, relaja la excitación vibracional de  $\text{H}_3^+$ , con lo que disminuye mucho la velocidad de la reacción 18 que también produce  $\text{ArH}^+$ . Como consecuencia, a 8 Pa el predominio de  $\text{ArH}^+$  en las distribuciones de iones se reduce a un intervalo muy estrecho de proporciones de mezcla, con muy poco  $\text{H}_2$ . Este resultado también explica las observaciones, aparentemente sorprendentes, de muchos de los experimentos de espectroscopía mencionados en el capítulo anterior [Bra82, Bro88, Cue14, Fil88, Hae83, Joh84, Lau89], en los que se obtuvieron las mejores señales de  $\text{ArH}^+$  con concentraciones muy pequeñas de hidrógeno o sin nada de hidrógeno en el gas precursor de la descarga. En general, estos experimentos se llevaron a cabo con presiones de descarga relativamente altas y son cualitativamente parecidos a la descarga de 8 Pa aquí estudiada, en la que la condición óptima para la formación de  $\text{ArH}^+$  se obtiene con “trazas” (menos de un 3%) de  $\text{H}_2$ . En los experimentos de espectroscopía IR de  $\text{ArH}^+$  realizados en nuestro laboratorio y descritos en el capítulo anterior, se usó como gas precursor de la descarga Ar puro a una presión de 40 Pa. Mediante un espectrómetro de masas conectado al reactor de cátodo hueco se observó la formación de una pequeña cantidad de  $\text{H}_2$  (0.2 Pa), al encender la descarga probablemente a partir del hidrógeno contenido en las paredes del cátodo. Esta pequeña cantidad de hidrógeno proporcionó una concentración adecuada de  $\text{ArH}^+$  para las medidas espectroscópicas.

Como se mencionó más arriba, en la bibliografía reciente se han publicado algunos estudios sobre la química iónica en descargas rf de  $\text{Ar}/\text{H}_2$  con acoplamiento inductivo [Hja10, Kim10, Sod13<sup>a</sup>], para distintas

proporciones de mezcla y para presiones similares a las de este trabajo. Aunque estas descargas no son exactamente del mismo tipo que las aquí estudiadas, una comparación (cautelosa) de las distintas distribuciones de iones tiene sentido considerando que la química iónica viene determinada fundamentalmente por la temperatura electrónica, que es a su vez función de la presión, y por la composición del gas. En comparación con los resultados del presente trabajo, el modelo de Kimura y Kasugai [Kim10] subestima la producción de ArH<sup>+</sup>. En él no se incluyen las reacciones 17 y 18, que generan ArH<sup>+</sup>, y se utiliza un coeficiente cinético de  $1.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (el doble del usado en el presente modelo) para la reacción 21, que destruye ArH<sup>+</sup>. El modelo de Hjartarson et al. [Hja10] subestima también la concentración de ArH<sup>+</sup> en una descarga a 1.33 Pa. Estos autores utilizan el mismo valor de  $k_{21}$  que Kimura y Kasugai [Kim10] y toman para  $k_{18}$  el valor más bajo de los utilizados del presente modelo ( $^Hk_{18}$ ), que como se ha visto era adecuado para la descarga de 8 Pa, pero no para descargas cercanas a 1 Pa. Conviene insistir en que los trabajos de Kimura y Kasugai [Kim10] y de Hjartarson et al. [Hja10] corresponden a modelos teóricos sin comparación con experimentos.

En el detallado estudio de Sode et al. [Sod13<sup>b</sup>] se dan tanto medidas experimentales como simulaciones teóricas para una descarga a 1 Pa ( $T_e = 3\text{--}4 \text{ eV}$ ). Las proporciones de mezcla estudiadas experimentalmente cubren el intervalo de fracciones de H<sub>2</sub> entre 0.28 y 1. Las distribuciones de iones medidas están dominadas por ArH<sup>+</sup> seguido por Ar<sup>+</sup> y se obtienen en general concentraciones muy bajas de H<sub>3</sub><sup>+</sup> incluso para fracciones muy altas de H<sub>2</sub>. En su modelo teórico, estos autores emplean los coeficientes de reacción recomendados por Anicich [Ani93] para las reacciones relevantes de ArH<sup>+</sup> y en concreto, el coeficiente  $^Hk_{18}$  para la reacción 18. Las simulaciones con el modelo de Sode et al. sobreestiman las densidades de H<sub>3</sub><sup>+</sup> y subestiman las de ArH<sup>+</sup> obtenidas en sus experimentos. Las razones de esta discrepancia no están claras. Los autores del trabajo indican que el desacuerdo se reduce mucho si se utiliza un valor de  $k_{21}$  próximo a cero, y cuestionan la fiabilidad del valor  $k_{21} = 6.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  recomendado por Anicich. Sin embargo esta conclusión no está justificada. Como ya se indicó, diversos estudios experimentales (ver citas en [Ani93]) avalan un valor alto para este coeficiente. Los resultados de esta Tesis también corroboran el valor de  $k_{21}$  aceptado en la bibliografía. En las descargas aquí estudiadas a 1.5 Pa, en las que la  $T_e$  es similar a la de Sode et al., se obtiene un buen acuerdo entre las medidas y los cálculos utilizando los mismos valores de los coeficientes empleados por ellos (ver los dos últimos paneles de la Figura 6.2). Además, conviene hacer notar que, a pesar de las diferencias

experimentales, entre los resultados del modelo de Sode et al. [Sod13<sup>b</sup>] y las medidas que aquí se describen sí existe una coincidencia razonable.

Por último, es interesante comparar el modelo cinético aquí empleado para plasmas en descargas con el modelo de nubes interestelares difusas utilizado por Schilke et al. [Sch14] para interpretar las recientes observaciones de  $\text{ArH}^+$  en el medio interestelar. En su modelo,  $\text{ArH}^+$  se forma fundamentalmente en colisiones de  $\text{H}_2$  con  $\text{Ar}^+$  (reacción 20) y el  $\text{Ar}^+$  se genera por ionización del Ar con rayos cósmicos o rayos X. Una vez formado, el  $\text{ArH}^+$  se destruye fundamentalmente en colisiones con O ó con  $\text{H}_2$  (reacción 21). El modelo astrofísico indica que en cuanto empieza a aparecer  $\text{H}_2$ , en la transición del medio difuso a las nubes densas (fracciones  $2[\text{H}_2]/[\text{H}] > 10^{-4}$ ), la reacción 21 es, con diferencia, el mecanismo preponderante de destrucción de  $\text{ArH}^+$ . Las reacciones 20 y 21 también son los principales mecanismos de formación y destrucción de  $\text{ArH}^+$  en los plasmas estudiados en esta Tesis. La reacción 18, que según se ha visto puede ser una fuente de  $\text{ArH}^+$  en muchos plasmas, también está incluida en el modelo de Schilke et al. [Sch14], pero con un coeficiente muy bajo ( $8 \times 10^{-10} \exp(-6400 \text{ K}/T \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$ ), que seguramente es adecuado para las condiciones de las nubes interestelares difusas en las que no se espera una excitación vibracional apreciable del  $\text{H}_3^+$ , ya que el tiempo entre colisiones es muy grande y la posible excitación inicial del  $\text{H}_3^+$  se desactivaría por emisión. Una situación cualitativamente similar al comportamiento de  $\text{ArH}^+$  en el borde de una nube densa puede observarse en el panel intermedio de la Figura 6.3, donde la concentración de  $\text{ArH}^+$  cae bruscamente a partir de pequeñas fracciones de  $\text{H}_2$ .

CAPÍTULO 7:

RESUMEN, CONCLUSIONES Y  
PERSPECTIVAS DE FUTURO



El cuerpo de este trabajo corresponde al desarrollo de dos técnicas de espectroscopía láser de muy alta resolución y de las aplicaciones derivadas de ellas. La espectroscopía Raman Estimulada y la espectroscopía de absorción de radiación infrarroja generada por mezcla de frecuencias están basadas en fenómenos ópticos no lineales cuyos mecanismos físicos son muy distintos. No obstante, las dos técnicas comparten el sistema de láseres visibles estabilizados en frecuencia, una resolución instrumental mejor que la anchura Doppler de las transiciones vib-rotacionales de los gases moleculares que se estudian y una escala de frecuencias calculada como diferencia en frecuencia de ambos láseres, por lo que la coexistencia de ambas en el laboratorio resulta muy práctica y útil.

De la parte del trabajo que es común a ambas técnicas se extraen las siguientes conclusiones:

1. Para la estabilización activa del láser de  $\text{Ar}^+$  se ha diseñado un sistema de servocontrol de dos etapas que emplea de manera simultánea el flanco del espectro de la absorción del  $^{127}\text{I}_2$  a 582 THz para anclarse a él a corto término, y la espectroscopía de polarización con detección heterodina para anclar la frecuencia del láser a la línea  $a_3$  del espectro hiperfino del  $^{127}\text{I}_2$ , lo que permite conocer con precisión la frecuencia del láser. Comparado con los servosistemas que toman como referencia la frecuencia de un pico o del flanco de la curva de transmisión de un interferómetro de Fabry-Perot, este diseño es más sencillo e independiente de los cambios de temperatura o presión en el entorno. El uso simultáneo de ambas etapas es un desarrollo completamente novedoso de este trabajo.
2. La estabilidad a corto y largo plazo del láser de  $\text{Ar}^+$  anclado a la transición hiperfina del  $^{127}\text{I}_2$  (cuya frecuencia se conoce con una precisión  $\sim 0.1$  MHz) es del orden de 1 MHz. La función de aparato, dominada por la anchura de línea del láser de colorante es entonces de  $\sim 3$  MHz ( $10^{-4}$   $\text{cm}^{-1}$ ), lo cual permite trabajar en condiciones sub-Doppler.
3. La medida de la frecuencia del láser de colorante se realiza por comparación con la frecuencia del láser de  $\text{Ar}^+$  con un ondámetro basado en interferómetros de Fizeau rápido y preciso (10 MHz ( $3\sigma$ ) según especificaciones) que se calibra con ese mismo láser de referencia. Esto permite una mejora sustancial respecto a los

sistemas clásicos que utilizan una escala de frecuencias intermedias proporcionada por las franjas de transmisión de un interferómetro tipo Fabry Perot y el registro simultáneo del espectro de un patrón.

En un futuro será necesario cambiar el láser de  $\text{Ar}^+$  por uno de estado sólido tipo DPSS (de sus siglas en inglés “Diode pumped solid state laser”), de un lado porque ya no se fabrican y, de otro, porque las prestaciones que ofrece este láser son mejores en términos de estabilidad espacial, en amplitud y en frecuencia, así como una mayor eficiencia energética.

Con la espectroscopía Raman Estimulada de alta resolución en modo continuo se ha demostrado la eficiencia de una fibra hueca de cristal fotónico como célula de gases y conseguido un aumento de la sensibilidad de la técnica muy notable. Esto se ha ilustrado con el estudio de los espectros de las ramas Q de las moléculas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ . Las conclusiones fundamentales que se extraen de este estudio se enumeran a continuación:

1. El empleo de una fibra hueca de cristal fotónico como célula de muestra en la técnica SRS en modo continuo puede conducir a un aumento de la sensibilidad  $\sim 28500$  sobre esa misma técnica en un único paso y de  $\sim 1500$  sobre una configuración multipaso.
2. La resolución y sensibilidad alcanzadas con la fibra son comparables a las que se obtendrían en modo cuasi-continuo con una célula multipaso y ofrecen múltiples ventajas frente a ésta: mayor sencillez del sistema experimental (y más económico también), ausencia de efecto Stark AC, mayor precisión en la escala de frecuencias gracias a la ausencia de “chirping”, empleo de ópticas con menor umbral de daño inducido por láser y electrónica más sencilla.
3. La etapa de acoplamiento de los láseres en la fibra parece muy crítica, y es necesario mejorar su estabilidad para mejorar la repetibilidad de la línea base.
4. Con la fibra empleada en este trabajo y los láseres disponibles en nuestro laboratorio se puede cubrir el rango  $1000\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ . Este rango se puede ampliar significativamente respecto a lo ilustrado en este trabajo, ya que con distintas combinaciones de láseres y fibras la técnica permite cubrir un rango de frecuencias mucho mayor. Mientras que el límite inferior puede corresponder a desplazamientos Raman muy pequeños relativos a transiciones de



rotación pura, el límite superior está determinado por el ancho de banda de la fibra, que para fibras del tipo empleado en este trabajo es  $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ , aunque podría ampliarse más si se utilizaran fibras tipo Kagomé.

El trabajo realizado hasta la fecha puede considerarse como una “prueba de concepto”. Aún quedan numerosas posibilidades de mejorar la técnica que conviene explorar: el empleo de una mayor longitud de fibra, un acoplamiento de la luz en la fibra mejor y más eficiente (por ejemplo, soldando un tramo de fibra óptica convencional en la etapa de inyección), el uso de una fibra con ventanas de transmisión más anchas y pérdidas por transmisión menores (i.e., tipo Kagomé), el aumento de la potencia del láser de bombeo o incluso el desarrollo de la técnica en aproximación cuasi-continua, e intentar distintas combinaciones láser/fibra.

Entre las perspectivas de futuro se plantea:

- El estudio de efectos colisionales, trabajando con presiones mayores. Asimismo, es posible estudiar el régimen de colisiones en que la tasa de colisiones molécula-pared es superior a la tasa de colisiones intermoleculares.
- Aplicar la técnica a transiciones rotacionales puras.
- La detección con cantidades muy pequeñas de muestra.
- El desarrollo de sensores portátiles de gases sin espectro IR.

Con el espectrómetro de absorción infrarroja modificado y mejorado en este trabajo se ha procedido al estudio en una célula multipaso de dos iones moleculares de interés astrofísico generados en descargas eléctricas de cátodo hueco:  $\text{NH}_3\text{D}^+$  y  $\text{ArH}^+$ . Se han realizado estudios previos de las condiciones experimentales que optimizan la formación de las especies de interés en el Laboratorio de Plasmas Fríos del Departamento, con detección mediante espectroscopía de masas. Las conclusiones que se extraen en este caso son:

1. La coherencia interna de la escala de frecuencias infrarrojas está limitada por la del ondámetro que se utiliza para medir la frecuencia del láser de colorante y que es calibrado con el láser de  $\text{Ar}^+$ . A partir de medidas repetidas de líneas de  $\text{N}_2\text{O}$  en la región

de  $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  y su comparación con los valores en la base de datos HITRAN se ha verificado una coherencia interna y reproducibilidad mejor que 4 MHz y un “offset” sistemático de 18 MHz, lo cual entra dentro de la incertidumbre combinada del ondámetro (10 MHz según especificaciones) y los límites de incertidumbre citados en HITRAN para esas líneas (3 - 30 MHz).

2. Debido a la baja concentración de los iones moleculares y a la posible presencia de otras líneas espectrales más intensas, correspondientes a moléculas estables, en el rango de interés, se ha utilizado el método de doble modulación para mejorar la sensibilidad. Éste consiste en modular tanto la amplitud del haz infrarrojo como la corriente de la descarga a dos frecuencias diferentes, realizando posteriormente la detección de la señal infrarroja de absorción mediante un sistema de amplificación sensible a la fase sintonizado a la frecuencia suma.
3. En el estudio del  $\text{NH}_3\text{D}^+$  las medidas de infrarrojo realizadas en este trabajo mejoran respecto a las realizadas por Nakanaga y Amano gracias a la escala de frecuencias más precisa y al mayor número de líneas observadas. El valor propuesto para la frecuencia de la transición pura rotacional  $1_0-0_0$  ( $262817 \pm 6 \text{ MHz}$  ( $\pm 3\sigma$ )) está en muy buen acuerdo con el de una señal detectada en Orion-IRc2 y B1-bS en condiciones en las que la observación de moléculas de amoníaco deuterado y los resultados de modelos astroquímicos sugieren la presencia de  $\text{NH}_3\text{D}^+$ , lo que ha permitido justificar la identificación de este ion en el ISM. Este resultado es uno de los pocos casos en que la espectroscopía vib-rotacional ha proporcionado datos con la calidad suficiente para corroborar fiablemente la transición rotacional observada mediante radiotelescopios y, así, identificar una nueva especie molecular en el ISM.
4. En el estudio del ion  $\text{ArH}^+$ , además de emplear el método de doble modulación se ha hecho necesario mejorar aún más la sensibilidad en la detección, para lo cual se ha diseñado un amplificador de transimpedancia autobalanceado que reduce el nivel de ruido base a la mitad, lo que ha permitido disminuir el tiempo de adquisición necesario para lograr una relación S/R determinada en un factor de 4. El empleo del controlador de tipo PID del ondámetro ha permitido realizar barridos controlados en este estudio, lo cual ha

resultado de gran utilidad debido al gran número de barridos que ha sido necesario promediar para obtener relaciones S/R razonables.

5. Se han medido 19 líneas de vibración-rotación de  $^{36}\text{ArH}^+$  y  $^{38}\text{ArH}^+$  en abundancia isotópica natural, de las cuales sólo 6 se habían medido con anterioridad y con mucha mayor incertidumbre. Es la primera vez que se miden las líneas R(0) de la banda  $\nu=1-0$  para ambos isotopólogos y, teniendo en cuenta que esta línea debe ser la más intensa a la temperatura del medio interestelar difuso, esto podría permitir la detección de ambos isotopólogos en absorción usando fuentes brillantes como fondo a través de observaciones en el infrarrojo medio. Los números de onda proporcionados han mejorado el ajuste de tipo Dunham a todos los datos rotacionales y vibracionales de todos los isotopólogos de esta molécula que había publicados, permitiendo predicciones más precisas de otras transiciones.

Las perspectivas de futuro para esta técnica son:

- Aumentar el número de medidas en infrarrojo sobre el isotopólogo  $^{40}\text{ArH}^+$  y sus bandas calientes con el fin de mejorar el ajuste global.
- Sería interesante también estudiar en detalle el efecto de la masa reducida en la expansión de Dunham. Hay estudios recientes sobre  $\text{ArH}^+$ ,  $\text{KrH}^+$  y  $\text{XeH}^+$  realizados en el sincrotrón de SOLEIL que permitirían verificar o profundizar en el estudio de la corrección por carga aplicada a la masa reducida propuesta por Watson y comúnmente aceptada.
- Sustituir el cristal de  $\text{LiNbO}_3$  por otro de polarización periódica (PPLN, de sus siglas en inglés “Periodically Poled Lithium Niobate”) con mayor resistencia al daño, mayor cobertura de rango espectral y una eficiencia de conversión más alta. Aunque no forma parte del cuerpo de esta Tesis, este desarrollo ya se ha comenzado y los resultados sobre el ion  $\text{HCl}^+$  apuntan a una mejora muy notable.
- Realizar un estudio más exhaustivo de las distintas velocidades de modulación de la descarga.

- Mejorar el sistema de mezcla y regulación de gases sustituyendo los caudalímetros por reguladores de flujo.
- Refrigerar el cátodo de la célula de descarga con  $N_2(l)$ .
- Estudiar más iones protonados ligeros de interés astrofísico como el  $NH_2D_2^+$ ,  $HCl^+$ ,  $CH^+$ ,  $O_2H^+$ , etc.

Para finalizar, y como complemento a los estudios espectroscópicos del ion  $ArH^+$ , en esta Tesis se ha estudiado también la cinética química en plasmas de mezclas de  $Ar/H_2$  con el fin de establecer los mecanismos más relevantes de formación y destrucción de  $ArH^+$ , y las condiciones de mayor estabilidad de este ion en medios con hidrógeno molecular, que son de gran interés en astroquímica. Para ello se ha generado el plasma en un reactor de cátodo hueco diferente al empleado en los estudios (espectroscópicos) en un rango de 0-100% de fracciones  $[H_2]/([H_2] + [Ar])$  para dos presiones diferentes, 1.5 y 8 Pa. Para el diagnóstico del plasma se han empleado la espectrometría de masas para determinar las concentraciones de iones, sondas de Langmuir para medir las temperaturas y densidades electrónicas, y un modelo cinético simplificado desarrollado en el grupo para analizar las distribuciones iónicas observadas experimentalmente. Las conclusiones principales de este estudio se resumen a continuación:

1. Las distribuciones de iones en todos los casos están dominadas por tres especies:  $Ar^+$ ,  $ArH^+$  y  $H_3^+$ , cuyas densidades varían de forma acusada con la presión y con la proporción de mezcla  $Ar/H_2$ . El modelo cinético revela que las diferencias entre las distribuciones de estos iones mayoritarios a las dos presiones de descarga estudiadas vienen determinadas por dos factores clave: la temperatura electrónica y el equilibrio de la reacción  $H_3^+ + Ar \rightleftharpoons ArH^+ + H_2$ .
2. La temperatura electrónica determina las velocidades de formación de los iones primarios del plasma  $Ar^+$  y  $H_2^+$ , que comienzan la química ion-molécula. La velocidad de formación de  $Ar^+$  es siempre 6 ó 7 veces mayor que la de  $H_2^+$ , y el  $Ar^+$  es el ion dominante hasta una alta fracción de  $H_2$ . Al aumentar la presión de la descarga la temperatura electrónica baja y, como consecuencia, las velocidades de ionización de  $Ar$  e  $H_2$  disminuyen en un factor de 30, de manera que los iones

producidos en la química ion-molécula ( $\text{ArH}^+$  y  $\text{H}_3^+$ ) cobran mayor importancia respecto a los generados por impacto electrónico. Las colisiones de  $\text{Ar}^+$  y  $\text{H}_2$  conducen a una producción eficiente de  $\text{ArH}^+$  y este ion, a su vez, puede dar lugar a  $\text{H}_3^+$  en colisiones sucesivas con  $\text{H}_2$ .

3. La proporción entre  $\text{ArH}^+$  y  $\text{H}_3^+$  depende fuertemente de la velocidad de la reacción  $\text{H}_3^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}_2$ , la cual es endotérmica y debería ser más lenta para reactivos en el estado fundamental, pero se vuelve exotérmica y más rápida para una excitación interna de  $\text{H}_3^+$  mayor que 0.55 eV. Esta interpretación reconcilia los valores conflictivos recogidos en la literatura para el coeficiente cinético de la reacción anterior, y lleva a un acuerdo bastante razonable entre las medidas experimentales y las simulaciones realizadas en este estudio.
4. Por otra parte, los resultados corroboran el coeficiente cinético relativamente alto de la reacción  $\text{ArH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{Ar}$ . En ausencia de un mecanismo que regenere  $\text{ArH}^+$  como la mencionada reacción  $[\text{H}_3^+]^* + \text{Ar}$ , el ion  $\text{ArH}^+$  desaparece rápidamente del medio en presencia de  $\text{H}_2$  incluso cuando éste está presente en cantidades muy pequeñas. Así, se ha observado que a 8 Pa el predominio de  $\text{ArH}^+$  en las distribuciones de iones se reduce a un intervalo muy estrecho de proporciones de mezcla con muy poco  $\text{H}_2$ , lo cual explica por qué en muchos de los experimentos de espectroscopía mencionados en el capítulo 5 se obtuvieron las mejores señales de  $\text{ArH}^+$  con concentraciones muy pequeñas de hidrógeno o incluso en ausencia de él en el gas precursor de la descarga. En los experimentos de espectroscopía IR de  $\text{ArH}^+$  realizados en este trabajo no se adicionó  $\text{H}_2$  y se observó posteriormente mediante un espectrómetro de masas conectado al reactor de cátodo hueco la formación de una pequeña cantidad de  $\text{H}_2$  (0.2 Pa), que probablemente se generara a partir del hidrógeno contenido en las paredes del cátodo. De ahí se concluye que esta pequeña cantidad de hidrógeno proporcionó una concentración adecuada de  $\text{ArH}^+$  para las medidas espectroscópicas.
5. La rápida destrucción de  $\text{ArH}^+$  en presencia de  $\text{H}_2$  también se muestra en los modelos astroquímicos aplicados en las recientes observaciones de  $\text{ArH}^+$  en el medio interestelar.

Las posibles perspectivas de futuro en este estudio son:

- Continuar los estudios teóricos y experimentales sobre la dinámica de los procesos implicados en la producción, destrucción, excitación y relajación de  $\text{ArH}^+$  y  $\text{H}_3^+$ .
- Realizar un estudio similar sobre el ion  $\text{NH}_3\text{D}^+$  empleando los mismos reactivos que en el estudio espectroscópico.

## BIBLIOGRAFÍA





- [Aik11]Y. Aikawa, K. Furuya, et al. In *Molecular universe*, J. Cernicharo and R. Bachiller, Cambridge Univ Press, Cambridge, 2011, Vol., DOI: 10.1017/s1743921311024847, 33.
- [Alb78]D.L. Albritton, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 1978, 22, 1.
- [All92]J.E. Allen, *Phys. Scr.*, 1992, 45, 497.
- [Ama11]T. Amano. In *Handbook of high-resolution spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011, Vol.,
- [Ama82]T. Amano, P.F. Bernath, A.R.W. McKellar, *J. Mol. Spectrosc.*, 1982, 94, 100.
- [Ama88]T. Amano, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1988, 324, 163.
- [Ani93]V.G. Anicich, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1993, 22, 1469.
- [Arc98]T. de los Arcos. Espectroscopía y dinámica de plasmas de n<sub>2</sub>O en descargas de cátodo hueco. Tesis Doctoral UAM. Dpto. Fís. Materiales, 1998.
- [Ash66]A. Ashkin, G.D. Boyd, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1966, 9, 72.
- [Aus95]W.E. Austin, A.E. Holme, J.H. Leck. In *Quadrupole mass spectrometry and its applications*, P. H. Dawson, AIP Press, 1995, Vol., Cap. 6,
- [Bal05]Mass spectrometer catalog, P. V. GmbH, 2005.
- [Bar13]M.J. Barlow, B.M. Swinyard, et al., *Science*, 2013, 342, 1343.
- [Bar82]J. Baran, A. Grofcsik, W.J. Jones, *Molecular Physics*, 1982, 45, 1291.
- [Bas88]D. Bassi. In *Atomic and molecular beam methods*, G. Scoles, Oxford University Press, 1988, Vol. 1, Cap. 8, 752.
- [Ben05]F. Benabid, F. Couny, et al., *Nature*, 2005, 434, 488.
- [Ben06]F. Benabid, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2006, 364, 3439.
- [Ben11]F. Benabid, P.J. Roberts, *Journal of Modern Optics*, 2011, 58, 87.
- [Ber11]M. Berglund, M.E. Wieser, *Pure Appl. Chem.*, 2011, 83, 397.
- [Beu99]T.G. Beuthe, J.S. Chang, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, 1999, 38, 4576.
- [Bla77]C.R. Blakley, M.L. Vestal, J.H. Futrell, *J. Chem. Phys.*, 1977, 66, 2392.
- [Bog00]A. Bogaerts, R. Gijbels, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, 15, 441.
- [Bog02]A. Bogaerts, R. Gijbels, *Spectrosc. Acta Pt. B-Atom. Spectr.*, 2002, 57, 1071.
- [Bog08]A. Bogaerts, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23, 1476.
- [Bor80]M.A.X. Born, E. Wolf. In *Principles of optics (sixth (corrected) edition)*, M. B. Wolf, Pergamon, 1980, Vol., DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-026482-0.50021-9>, 665.
- [Bov11]S. Bovino, M. Tacconi, et al., *Astron. Astrophys.*, 2011, 529, 5.
- [Bow69]M.T. Bowers, D.D. Elleman, *J. Chem. Phys.*, 1969, 51, 4606.
- [Bow83]W.C. Bowman, G.M. Plummer, et al., *J. Chem. Phys.*, 1983, 79, 2093.
- [Boy03]R.W. Boyd. In *Nonlinear optics (second edition)*, R. W. Boyd, Academic Press, San Diego, 2003, Vol., DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-012121682-5/50002-X>, 1.
- [Boy66]G.D. Boyd, A. Ashkin, *Physical Review*, 1966, 146, 187.
- [Bra82]J.W. Brault, S.P. Davis, *Phys. Scr.*, 1982, 25, 268.
- [Bro88]J.M. Brown, D.A. Jennings, et al., *J. Mol. Spectrosc.*, 1988, 128, 587.
- [Brü14]S. Brünken, L. Kluge, et al., Personal Communication in The 23th International Conference on High Resolution Molecular

- Spectroscopy: *High-resolution rotational spectroscopy in a cryogenic 22-pole ion trap*, 2014, [http://www.chem.uni-wuppertal.de/conference/archives/BOLOGNA2014\\_abstracts/13WE.pdf](http://www.chem.uni-wuppertal.de/conference/archives/BOLOGNA2014_abstracts/13WE.pdf)
- [Bud01] C.V. Budtz-Jorgensen, P. Kringhoj, et al., *Surf. Coat. Technol.*, 2001, 135, 299.
- [Bud99] C.V. Budtz-Jorgensen, P. Kringhoj, J. Bottiger, *Surf. Coat. Technol.*, 1999, 116, 938.
- [Bur08] M.P. Buric, K.P. Chen, et al., *Applied Optics*, 2008, 47, 4255.
- [Bur70] J.A. Burt, J.L. Dunn, et al., *J. Chem. Phys.*, 1970, 52, 6062.
- [Cam73] A.G.W. Cameron, *Space Sci. Rev.*, 1973, 14, 392.
- [Car11] E. Carrasco, M. Jimenez-Redondo, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 19561.
- [Car12<sup>b</sup>] E. Carrasco, M. Jimenez-Redondo, et al., *Plasma Phys. Control. Fusion*, 2012, 54, 6.
- [Car13] E. Carrasco, I. Tanarro, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 1699.
- [Cas02] M. Castillo, V.J. Herrero, I. Tanarro, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2002, 11, 368.
- [Cas04] M. Castillo. Espectrometría y cinética de plasmas fríos de óxidos de nitrógeno y aire. Tesis Doctoral UCM. Dpto. Quím. Física, 2004.
- [Cer12<sup>e</sup>] J. Cernicharo, *European Astronomical Society Publications Series*, 2012, 58, 251.
- [Cer13] J. Cernicharo, B. Tercero, et al., *Astrophys. J. Lett.*, 2013, 771, 4.
- [Cou06] F. Couny, F. Benabid, P.S. Light, *Opt. Lett.*, 2006, 31, 3574.
- [Cou07] F. Couny, F. Benabid, et al., *Science*, 2007, 318, 1118.
- [Cou09] F. Couny, F. Benabid, *Journal of Optics a-Pure and Applied Optics*, 2009, 11, 103002.
- [Cou10] J.S. Coursey, D.J. Schwab, et al., Atomic weights and isotopic compositions (versión 3.0), <http://physics.nist.gov/Comp>, 2014.
- [Cox87] T.I. Cox, V.G.I. Deshmukh, et al., *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 1987, 20, 820.
- [Cox99] J.A. Coxon, P.G. Hajigeorgiou, *J. Mol. Spectrosc.*, 1999, 193, 306.
- [Cre62] E.S. Creutz, L.R. Zumwalt, *J. Appl. Phys.*, 1962, 33, 2883.
- [Cre99] R.F. Cregan, B.J. Mangan, et al., *Science*, 1999, 285, 1537.
- [Cro87] M.W. Crofton, T. Oka, *J. Chem. Phys.*, 1987, 86, 5983.
- [Cub08] A.M. Cubillas, J. Hald, J.C. Petersen, *Optics Express*, 2008, 16, 3976.
- [Cue14] M. Cueto, J. Cernicharo, et al., *Astrophys. J. Lett.*, 2014, 783, L5.
- [Cha14] C.-H.N. Chang, David, in *2014 International Symposium on Molecular Spectroscopy*, ed. I. S. o. M. Spectroscopy, Urbana, IL, 2014, DOI: 10.15278/isms.2014.WF04.
- [Che07] M. Cheng, J.M. Brown, et al., *Phys. Rev. A*, 2007, 75, 14.
- [Daw95<sup>a</sup>] P.H. Dawson. In *Quadrupole mass spectrometry and its applications*, P. H. Dawson, AIP Press, 1995, Vol., Cap. 2,
- [Daw95<sup>b</sup>] P.H. Dawson. In *Quadrupole mass spectrometry and its applications*, P. H. Dawson, AIP Press, 1995, Vol., Cap. 3,
- [DeG10] T. De Graauw, F.P. Helmich, et al., *Astron. Astrophys.*, 2010, 518, 7.
- [Dem08<sup>a</sup>] W. Demtröder. *Laser spectroscopy: Basic principles*, Springer, 1, 2008,
- [Dem08<sup>b</sup>] W. Demtröder. *Laser spectroscopy: Experimental techniques*, Springer, 2, 2008,

- [Den04]I.B. Denysenko, S. Xu, et al., *J. Appl. Phys.*, 2004, 95, 2713.
- [Dic10]I. Dicaire, J.-C. Beugnot, L. Thevenaz, *Applied Optics*, 2010, 49, 4604.
- [Dmi99]V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan. *Handbook of nonlinear optical crystals*, 1999,
- [Dom13<sup>a</sup>]J.L. Domenech, M. Cueto, et al., *Astrophys. J. Lett.*, 2013, 771, 5.
- [Dom13<sup>b</sup>]J.L. Domenech, M. Cueto, *Opt. Lett.*, 2013, 38, 4074.
- [Dom90]J.L. Domenech. Espectroscopía infrarroja de muy alta resolución. Construcción de un espectrómetro por diferencia de frecuencias. Tesis Doctoral UCM. Dpto. Quí. Fís., 1990.
- [Dom94]C. Domingo, I. Tanarro, et al., New very sensitive double-modulation techniques for the detection of high-resolution infrared-absorption spectra of radicals, molecular-ions and excited-states of stable molecules, Proceedings Spie - Int Soc Optical Engineering, 1994.
- [Dor15]L. Dore, C. Degli Esposti, et al., session at the The 24th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy HRMS 2015, Dijon, France, 2015.
- [Eak85]C.W. Eaker, G.C. Schatz, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 2612.
- [Edw81]H.G.M. Edwards, D.A. Long, et al., *Journal of Raman Spectroscopy*, 1981, 10, 60.
- [Eng07]F.V. Englich, Y.B. He, et al. *Stimulated raman gain spectroscopy with continuous-wave cavity ringdown detection*, Ieee, 2007,
- [Esh82]A.O. P. Esherrick. *Advances in infrared and raman spectroscopy*, Heyden, 9, 1982, 130-187.
- [Fed04]A.B. Fedotov, S.O. Konorov, et al., *Phys. Rev. A*, 2004, 70, 4.
- [Fil88]R.R. Filgueira, C.E. Blom, *J. Mol. Spectrosc.*, 1988, 127, 279.
- [Fos84<sup>b</sup>]S.C. Foster, A.R.W. McKellar, *J. Chem. Phys.*, 1984, 81, 3424.
- [Fox11]N. Fox-Lyon, G.S. Oehrlein, et al., *J. Appl. Phys.*, 2011, 110, 104314.
- [Fran61]P.A. Franken, A.E. Hill, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 1961, 7, 118.
- [Gal98]D. Galli, F. Palla, *Astron. Astrophys.*, 1998, 335, 403.
- [Gar63]M. Garfinkel, W.E. Engeler, *Appl. Phys. Lett.*, 1963, 3, 178.
- [Gau08]Gaussian beam2008, <http://gaussianbeam.sourceforge.net/>
- [Gri10]M.J. Griffin, A. Abergel, et al., *Astron. Astrophys.*, 2010, 518, 7.
- [Gri93]A. Grill. *Cold plasma in materials fabrication*, IEEE Press, 1993,
- [Gud83]C.S. Gudeman, M.H. Begemann, et al., *J. Chem. Phys.*, 1983, 78, 5837.
- [Gud84]C.S. Gudeman, R.J. Saykally, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1984, 35, 387.
- [Gud98]J.T. Gudmundsson, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 1998, 7, 330.
- [Gud99]J.T. Gudmundsson, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 1999, 8, 58.
- [Hae83]N.N. Haese, F.S. Pan, T. Oka, *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 50, 1575.
- [Har08]J.-M. Hartmann, C. Boulet, D. Robert. *Collisional effects on molecular spectra. Laboratory experiments and models, consequences for applications.*, Elsevier, 2008,
- [Har10]N. Harada, E. Herbst, V. Wakelam, *Astrophys. J.*, 2010, 721, 1570.
- [Hen05]J. Henningsen, J. Hald, J.C. Petersen, *Optics Express*, 2005, 13, 10475.
- [Hen08]J. Henningsen, J. Hald, *Applied Optics*, 2008, 47, 2790.
- [Her01]E. Herbst, *Chem. Soc. Rev.*, 2001, 30, 168.
- [Her73]E. Herbst, Klempere.W, *Astrophys. J.*, 1973, 185, 505.
- [Her91]G. Herzberg. In *Molecular spectra and molecular structure: Infrared and raman spectra of polyatomic molecules*, Krieger, 1991, Vol. 2, Cap. 2, 217.

- [Hil83]R.A. Hill, P. Esherick, A. Owyong, *J. Mol. Spectrosc.*, 1983, 100, 119.
- [Hja10]A.T. Hjartarson, E.G. Thorsteinsson, J.T. Gudmundsson, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2010, 19, 065008.
- [Hob66]M.V. Hobden, J. Warner, *Physics Letters*, 1966, 22, 243.
- [Hob97]P.C.D. Hobbs, *Applied Optics*, 1997, 36, 903.
- [Hod00]V.D. Hodoroaba, V. Hoffmann, et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, 15, 1075.
- [Hoh72]J.P. Hohimer, R.C. Kelly, F.K. Tittel, *Applied Optics*, 1972, 11, 626.
- [Hor89]P. Horowitz, W. Hill. *The art of electronics*, Cambridge University Press, 1989, 19890.
- [Jim14]M. Jimenez-Redondo, M. Cueto, et al., *RSC Advances*, 2014, 4, 62030.
- [Joh49]E.O. Johnson, L. Malter, *Physical Review*, 1949, 76, 1411.
- [Joh50]E.O. Johnson, L. Malter, *Physical Review*, 1950, 80, 58.
- [Joh84]J.W.C. Johns, *J. Mol. Spectrosc.*, 1984, 106, 124.
- [Kim10]T. Kimura, H. Kasugai, *J. Appl. Phys.*, 2010, 107, 083308.
- [Kim74]J.K. Kim, L.P. Theard, W.T. Huntress Jr, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1974, 15, 223.
- [Laf66]J.G. Laframboise, *Theory of spherical and cylindrical langmuir probes in a collisionless, maxwellian plasma at rest*, Institute for Aerospace Studies, University of Toronto, 1966.
- [Lai04]N. Laidani, R. Bartali, et al., *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 2004, 37, 2593.
- [Lar12]M. Larsson, W.D. Geppert, G. Nyman, *Rep. Prog. Phys.*, 2012, 75, 75.
- [Lau87]K.B. Laughlin, G.A. Blake, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58, 996.
- [Lau88]K.B. Laughlin, G.A. Blake, et al., *Philos. Trans. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci.*, 1988, 324, 109.
- [Lau89]K.B. Laughlin, G.A. Blake, et al., *J. Chem. Phys.*, 1989, 90, 1358.
- [Lav90<sup>a</sup>]B. Lavorel, G. Millot, et al., *J. Chem. Phys.*, 1990, 93, 2176.
- [Lav90<sup>b</sup>]B. Lavorel, G. Millot, et al., *J. Chem. Phys.*, 1990, 93, 2185.
- [Lav94]B. Lavorel, G. Millot, et al., *J. Chem. Phys.*, 1994, 101, 174.
- [Lep84]S. Lepp, J.M. Shull, *Astrophys. J.*, 1984, 280, 465.
- [Lev69]J.J. Leventhal, L. Friedman, *J. Chem. Phys.*, 1969, 50, 2928.
- [Lev82]M.D. Levenson. In *Introduction to nonlinear laser spectroscopy*, M. D. Levenson, Academic Press, 1982, Vol., Cap. 4, 115.
- [Lie05]M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg. *Principles of plasma discharges and materials processing*, John Wiley&Sons, Inc, 2005,
- [Lin01]C.M. Lindsay, R.M. Rade, T. Oka, *J. Mol. Spectrosc.*, 2001, 210, 51.
- [Lis02]D.C. Lis, E. Roueff, et al., *Astrophys. J.*, 2002, 571, L55.
- [Liu87]D.J. Liu, W.C. Ho, T. Oka, *J. Chem. Phys.*, 1987, 87, 2442.
- [Loc95]W. Lochte-Holtgreven. In *Plasma diagnostics*, AIP, New York, 1995, Vol., Cap. 11, 945.
- [Lod08]K. Lidders, *Astrophys. J.*, 2008, 674, 607.
- [Loe77]M. Loete, H. Berger, *J. Mol. Spectrosc.*, 1977, 68, 317.
- [Mar07]A. Martin, A. Menendez, et al., *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, 388, 1573.
- [Mas97]R.S. Mason, P.D. Miller, I.P. Mortimer, *Phys. Rev. E*, 1997, 55, 7462.
- [Mav84]R. Mavrodineanu, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1984, 89, 143.
- [McD80]R.S. McDowell, C.W. Patterson, A. Owyong, *J. Chem. Phys.*, 1980, 72, 1071.

- [Men06]I. Mendez, F.J. Gordillo-Vazquez, et al., *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 6060.
- [Men10]I. Mendez, I. Tanarro, V.J. Herrero, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 4239.
- [Meu95]R.F.G. Meulenbroeks, R.A.H. Engeln, et al., *Plasma Sources Sci. Technol.*, 1995, 4, 74.
- [Mol01]M. Molski, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 342, 293.
- [Mül05]H.S.P. Müller, F. Schloder, et al., *J. Mol. Struct.*, 2005, 742, 215.
- [Mül15]H.S.P. Müller, S. Muller, et al., *Astron. Astrophys.*, 2015, 582.
- [Nak86]T. Nakanaga, T. Amano, *Can. J. Phys.*, 1986, 64, 1356.
- [Nej90]L.A.M. Nejad, D.A. Williams, S.B. Charnley, *Mon. Not. Roy. Astron. Soc.*, 1990, 246, 183.
- [New04]K. Newman, R.S. Mason, et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19, 1192.
- [Ney03]E. Neyts, M. Yan, et al., *J. Appl. Phys.*, 2003, 93, 5025.
- [NKT15]N. Photonics, Hc-532-02 hollow core photonic bandgap fiber, <http://www.nktphotonics.com/wp-content/uploads/2015/01/Hc-532.pdf>, Accessed 061015.
- [Oda99]H. Odashima, A. Kozato, et al., *J. Mol. Spectrosc.*, 1999, 195, 356.
- [Ogi83]J.F. Ogilvie, *Comput. Phys. Commun.*, 1983, 30, 101.
- [Ost07]K. Ostrikov, H.J. Yoon, et al., *Plasma Process. Polym.*, 2007, 4, 27.
- [Ost13]K. Ostrikov, E.C. Neyts, M. Meyyappan, *Adv. Phys.*, 2013, 62, 113.
- [Owy78]A. Owyong, *Opt. Lett.*, 1978, 2, 91.
- [Owy81]A. Owyong, *Chemical applications of nonlinear raman spectroscopy*, A. B. Harvey, 1981, 281-320.
- [Pan87]F.S. Pan, T. Oka, *Phys. Rev. A*, 1987, 36, 2297.
- [Pap82]D. Papoušek, M.R. Aliev. *Molecular vibrational-rotational spectra: Theory and applications of high resolution infrared, microwave, and raman spectroscopy of polyatomic molecules*, Elsevier Scientific Pub. Co. ; Distribution for the U.S.A. and Canada, Elsevier /North-Holland, 1982,
- [Par13]F.C. Parra-Rojas, M. Passas, et al., *J. Geophys. Res-Space Phys.*, 2013, 118, 4649.
- [Par96]J. Park, C.H. Xia, et al., *J. Mol. Spectrosc.*, 1996, 179, 150.
- [Pet07]S. Petrie, D.K. Bohme, *Mass Spectrom. Rev.*, 2007, 26, 258.
- [Pgo13]C.M. Western, Pgopher, a program for simulating rotational, vibrational and electronic structure, U. o. Bristol, C.M. Western 2010, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>
- [Pic00]N. Picque, G. Guelachvili, S. Civis, *J. Chem. Phys.*, 2000, 113, 2134.
- [Pil10]G.L. Pilbratt, J.R. Riedinger, et al., *Astron. Astrophys.*, 2010, 518, 6.
- [Pin74]A.S. Pine, *Journal of the Optical Society of America*, 1974, 64, 1683.
- [Poc93]F. Pockels, in *Abhandl. Gessell. Wiss.*, Göttingen, Göttingen, 1893, vol. 39.
- [Qua65]C.F. Quate, Wilkinso.Cd, D.K. Winslow, *Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers*, 1965, 53, 1604.
- [Qui03]T.J. Quinn, *Metrologia*, 2003, 40, 103.
- [Raa85]M. Raab, A. Weber, *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.*, 1985, 2, 1476.
- [Rad95]S.B. Radovanov, J.K. Olthoff, et al., *J. Appl. Phys.*, 1995, 78, 746.
- [Rak81]A.B. Rakshit, P. Warneck, *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 2853.
- [Roc71]A.E. Roche, M.M. Sutton, et al., *J. Chem. Phys.*, 1971, 55, 5480.
- [Rod03]S.D. Rodgers, S.B. Charnley, *Astrophys. J.*, 2003, 585, 355.



- [Ros79]P. Rosmus, *Theor. Chim. Acta*, 1979, 51, 359.
- [Rot09]L.S. Rothman, I.E. Gordon, et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 2009, 110, 533.
- [Rou05]E. Roueff, D.C. Lis, et al., *Astron. Astrophys.*, 2005, 438, 585.
- [Rou92]G. Rouille, G. Millot, et al., *J. Mol. Spectrosc.*, 1992, 154, 372.
- [Row95]B.R. Rowe, A. Canosa, V. Lepage, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 1995, 149, 573.
- [RPP15]Polarization-maintaining fibers, [https://www.rp-photonics.com/polarization\\_maintaining\\_fibers.html](https://www.rp-photonics.com/polarization_maintaining_fibers.html), 2015.
- [Rus03]P. Russell, *Science*, 2003, 299, 358.
- [Rus07]P. Russell, *Opt. Photon. News*, 2007, 18, 26.
- [Sai13]P. Saikia, B. Kakati, B.K. Saikia, *Phys. Plasmas*, 2013, 20, 103505.
- [Sai90]R. Saintloup, B. Lavorel, et al., *Journal of Raman Spectroscopy*, 1990, 21, 77.
- [San92]J. Santos, P. Cancio, et al., *Laser Chemistry*, 1992, 12, 53.
- [San95]M.M. Sanz. Técnicas de producción y detección de radicales. Medida del momento dipolar de la banda  $\nu_3$  del radical  $\text{CH}_3$  mediante espectroscopía infrarroja de alta resolución. Tesis Doctoral UCM. Dpto. Óptica, 1995.
- [Sch02]C.J.H. Schutte, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 353, 389.
- [Sch14]P. Schilke, D.A. Neufeld, et al., *A&A*, 2014, 566, A29.
- [Sch83]E. Schafer, M.H. Begemann, et al., *J. Chem. Phys.*, 1983, 79, 3159.
- [Sch84]E. Schafer, R.J. Saykally, A.G. Robiette, *J. Chem. Phys.*, 1984, 80, 3969.
- [Smi76]R.D. Smith, J.H. Futrell, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 1976, 20, 33.
- [Sno08]T.P. Snow, V.M. Bierbaum. In *Annual review of analytical chemistry*, Annual Reviews, Palo Alto, 2008, Vol. 1, 229.
- [Sny82]J. Snyder. In *Laser spectroscopy iii*, J. L. Hall and J. L. Carlsten, Springer Berlin Heidelberg, 1977, Vol.,
- [Sod13a]M. Sode, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, *J. Appl. Phys.*, 2013, 113, 093304.
- [Sod13b]M. Sode, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, *J. Appl. Phys.*, 2013, 114, 063302.
- [Spi82]F. Spieweck, *Applied Physics B-Photophysics and Laser Chemistry*, 1982, 29, 99.
- [Swi70]J.D. Swift, M.J.R. Schwar. *Electrical probes for plasma diagnostics*, Iliffe Books Ltd., 1970,
- [Tab96]F.L. Tabares, D. Tafalla, *J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films*, 1996, 14, 3087.
- [Tan07]I. Tanarro, V.J. Herrero, et al., *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, 9003.
- [Tan09]I. Tanarro, V.J. Herrero, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2009, 18, 034007.
- [Tan11]I. Tanarro, V.J. Herrero, et al., *Vacuum*, 2011, 85, 1120.
- [Tan94a]I. Tanarro, M.M. Sanz, et al., *J. Chem. Phys.*, 1994, 100, 238.
- [Ter10]B. Tercero, J. Cernicharo, et al., *Astron. Astrophys.*, 2010, 517, 37.
- [Tha06]R. Thapa, K. Knabe, et al., *Opt. Lett.*, 2006, 31, 2489.
- [Tot04]R.A. Toth, <http://mark4sun.jpl.nasa.gov/n2o.html,2004>
- [Vil82]H. Villinger, J.H. Futrell, et al., *J. Chem. Phys.*, 1982, 76, 3529.
- [Wat73]W.D. Watson, *Astrophys. J.*, 1973, 183, L17.
- [Wat80]J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.*, 1980, 80, 411.
- [Web87]W.H. Weber, K. Tanaka, T. Tanaka, *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.*, 1987, 4, 1142.
- [Wey10]S. Weyler, A. Bengtson, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, 25, 849.
- [Whi42]J.U. White, *Journal of the Optical Society of America*, 1942, 32, 285.

- [Wie76]C. Wieman, T.W. Hansch, *Phys. Rev. Lett.*, 1976, 36, 1170.
- [Yam81]C. Yamada, E. Hirota, K. Kawaguchi, *J. Chem. Phys.*, 1981, 75, 5256.
- [Yar89]A. Yariv. *Quantum electronics*, John Wiley & Sons, 3 edn., 1, 1989,
- [Yeh99]C.F. Yeh, T.J. Chen, et al., *IEEE Electron Device Lett.*, 1999, 20, 223.
- [Zer65]F. Zernike, P.R. Berman, *Phys. Rev. Lett.*, 1965, 15, 999.
- [Zin11]I. Zinchenko, V. Dubrovich, C. Henkel, *Mon. Not. Roy. Astron. Soc.*, 2011, 415, L78.
- [Zin87]L.R. Zink, D.A. Jennings, et al., *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.*, 1987, 4, 1173.





PUBLICACIONES



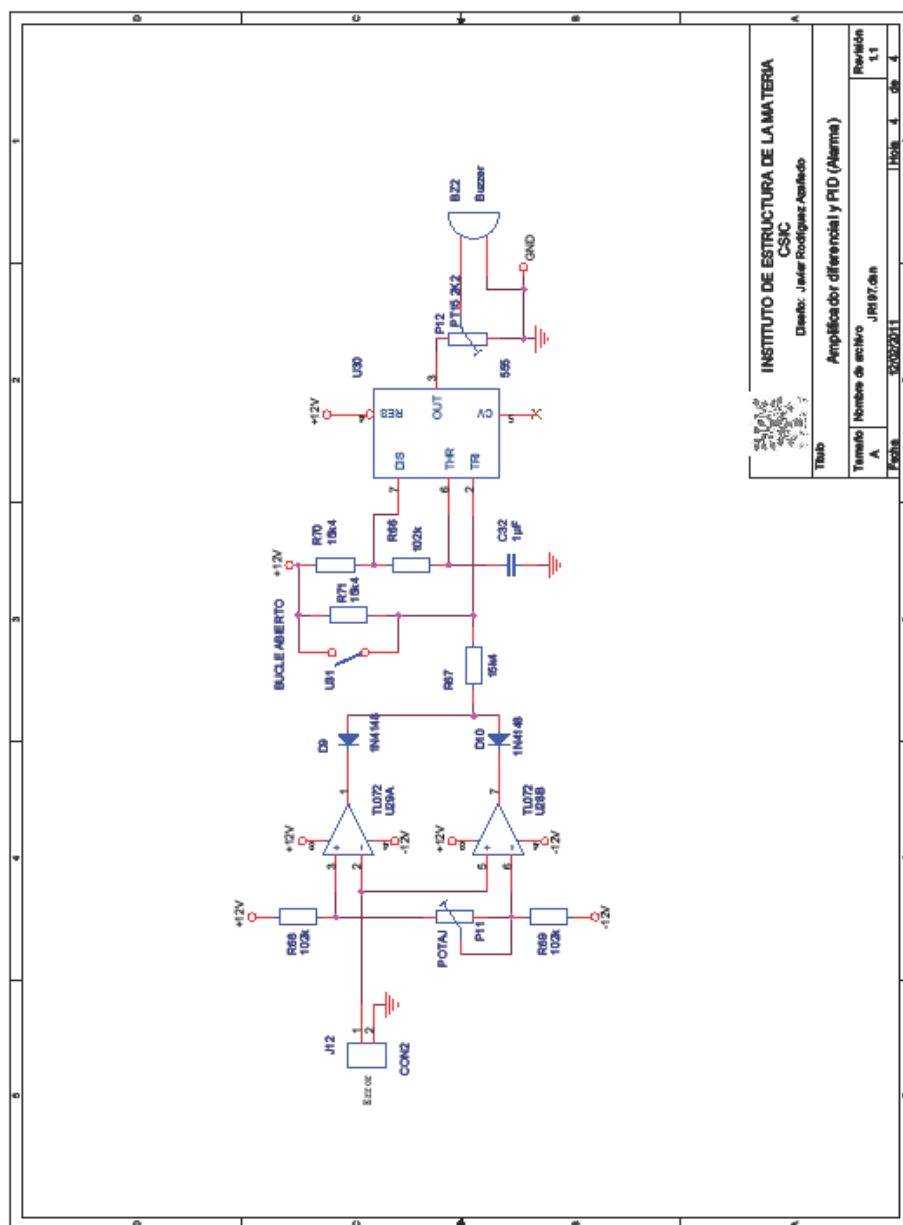
- J. Cernicharo, B. Tercero, A. Fuente, J. L. Doménech, M. Cueto, E. Carrasco, V. J. Herrero, I. Tanarro, N. Marcelino, E. Roueff, M. Gerin and John Pearson. "Detection of the Ammonium ion in space". The Astrophysical Journal Letters, 2013, 771: L10, 4pp.
- J. L. Doménech, M. Cueto, V. J. Herrero, I. Tanarro, B. Tercero, A. Fuente and J. Cernicharo. "Improved determination of the  $1_0-0_0$  rotational frequency of the  $\text{NH}_3\text{D}^+$  from the high-resolution spectrum of the  $\nu_4$  infrared band". The Astrophysical Journal Letters, 2013, 771: L11, 5pp.
- J. L. Doménech and M. Cueto. "Sensitivity enhancement in high resolution stimulated Raman spectroscopy of gases with hollow-core photonic crystal fibers". Optics Letters, 2013, Vol. 38, 20, 4074-4077.
- M. Cueto, J. Cernicharo, M. J. Barlow, B. M. Swinyard, V. J. Herrero, I. Tanarro and J. L. Doménech. "New accurate measurement of  $^{36}\text{ArH}^+$  and  $^{38}\text{ArH}^+$  ro-vibrational transitions by high resolution IR absorption spectroscopy". The Astrophysical Journal Letters, 2014, 783: L15, 5pp.
- M. Jiménez-Redondo, M. Cueto, J. L. Doménech, I. Tanarro and V. J. Herrero. "Ion kinetics in Ar/ $\text{H}_2$  cold plasmas: the relevance of  $\text{ArH}^+$ ". RSC Advances, 2014, 4, 62030-62041.



ANEXO







INSTITUTO DE ESTRUCTURA DE LA MATERIA

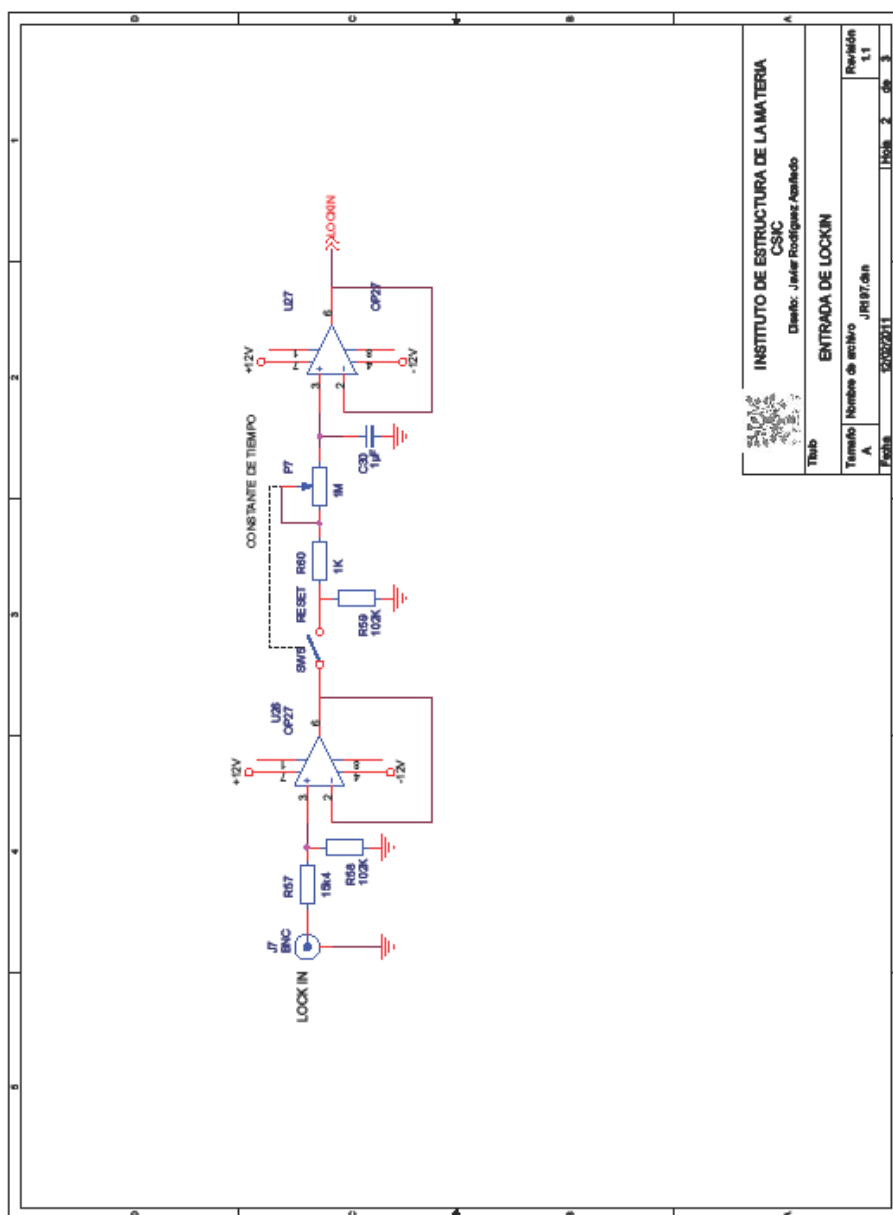
CSIC  
Diseño: Javier Rodríguez Apellido

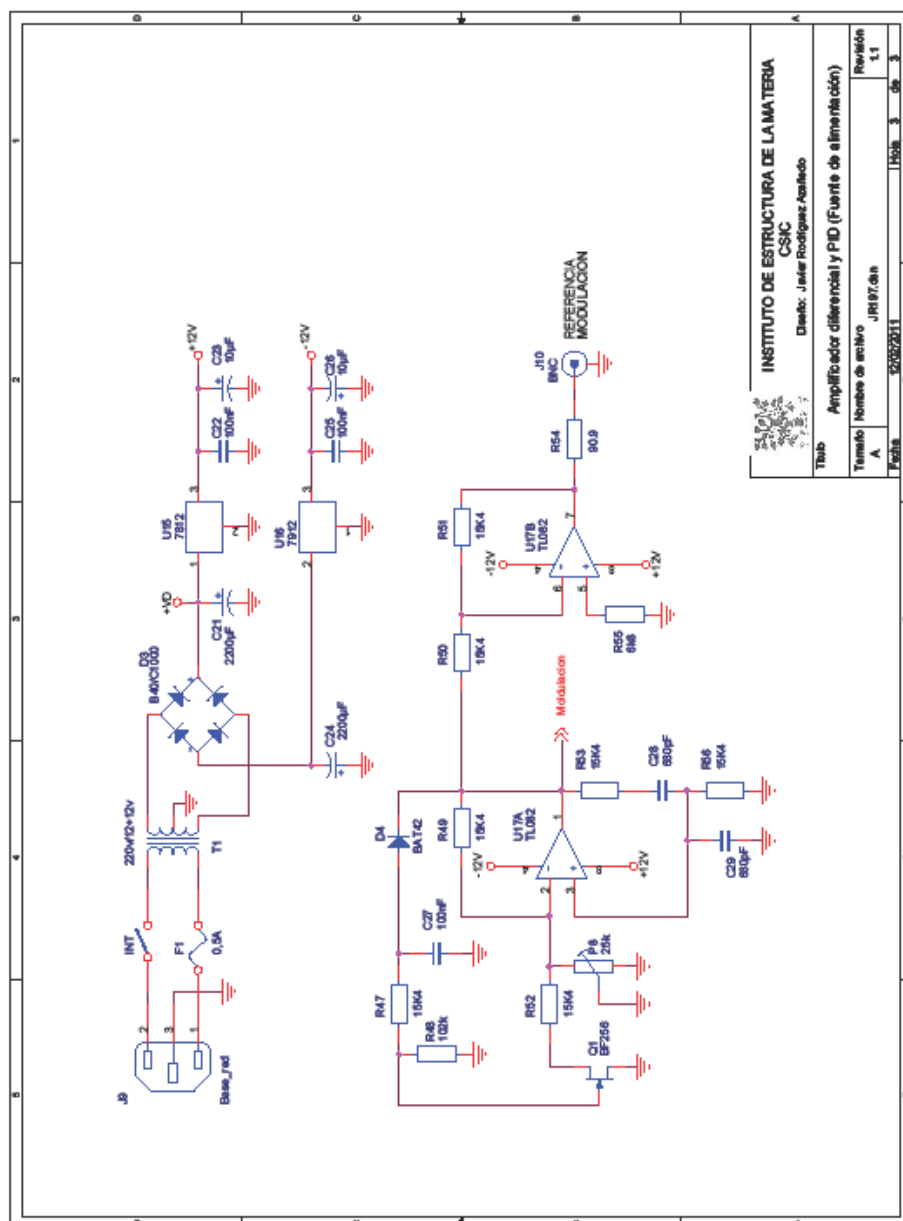
Título: Amplificador diferencial y PID (Alarme)

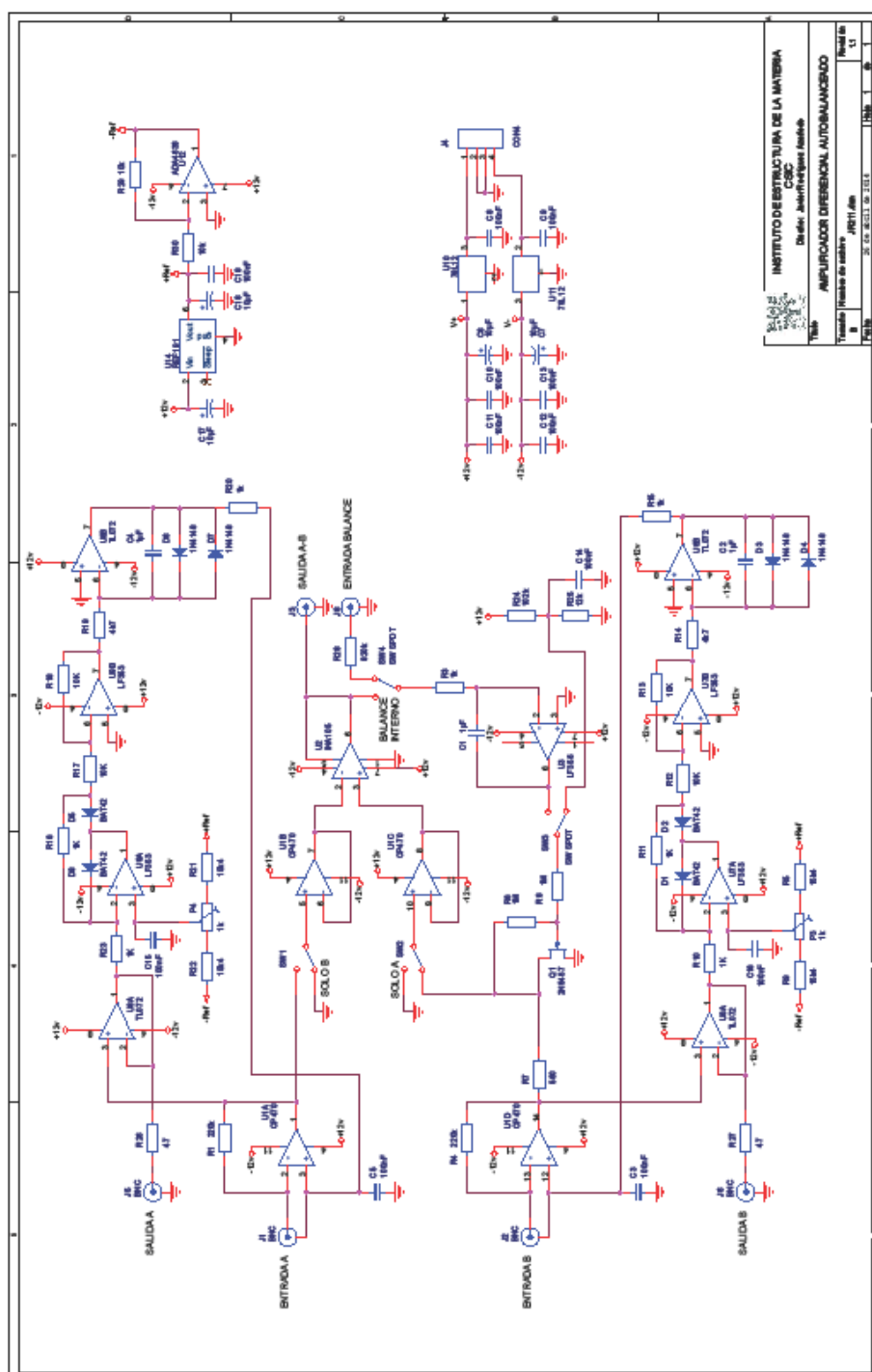
Tamaño: A  
Nombre de archivo: JRI97.dsn

Revisión: 1.1  
Fecha: 12/02/2011











## ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS



## CAPÍTULO 1

<b>Figura 1.1:</b> Interacción no lineal para haces gaussianos y ondas planas. ....	13
<b>Figura 1.2:</b> a) Estructura básica de una fibra convencional. b) Vista del ordenamiento periódico en el “cladding” en una HC-PCF y SC-PCF .....	15
<b>Figura 1.3:</b> Intervalo de temperaturas en el que puede satisfacerse la condición de ajuste de fase cuando $\omega_1$ es la correspondiente a la línea de 514.5 nm del láser de $\text{Ar}^+$ .....	20
<b>Figura 1.4:</b> Esquema de las distintas zonas en una descarga luminiscente de tipo DC lineal.....	22

## CAPÍTULO 2

<b>Figura 2.1:</b> Mínimo de la curva de pérdidas del etalón sintonizado a la máxima ganancia del láser .....	35
<b>Figura 2.2:</b> Esquema del sistema de realimentación de estabilización activa de la frecuencia del láser de $\text{Ar}^+$ .....	38
<b>Figura 2.3:</b> Esquema (no a escala) del experimento de espectroscopía de polarización y de absorción que forma parte del sistema de estabilización “activa” de la frecuencia del láser de $\text{Ar}^+$ .....	41
<b>Figura 2.4:</b> Barrido del etalón del láser de $\text{Ar}^+$ (superior) y estimación de la pendiente en el flanco del espectro de la absorción del $\text{I}_2$ (inferior).....	46
<b>Figura 2.5:</b> Señal de error rms cuando el sistema de estabilización a corto término del láser de $\text{Ar}^+$ está desconectado (izquierda) y conectado (derecha). .....	47
<b>Figura 2.6:</b> Estabilización a corto término del láser de $\text{Ar}^+$ .....	48
<b>Figura 2.7:</b> Lazo de estabilización a largo término del láser de $\text{Ar}^+$ .....	49
<b>Figura 2.8:</b> Esquema de la cavidad óptica del láser de colorante .....	51
<b>Figura 2.9:</b> Esquema del módulo de estabilización activa del láser de colorante. ....	54
<b>Figura 2.10:</b> Esquema de la disposición de los componentes ópticos en el mezclado y solapamiento de los haces visibles. ....	59
<b>Figura 2.11:</b> Esquema del sistema experimental para SRS con una HCPCF .....	62
<b>Figura 2.12:</b> Curva de transmisión de la HCPCF-532.....	64
<b>Figura 2.13:</b> Imagen de la fibra HC-532-02. ....	65

<b>Figura 2.14:</b> Imagen del montaje diseñado para la inyección de los haces en la fibra. ....	67
<b>Figura 2.15:</b> Cálculo de la evolución de la presión en la mitad de la fibra durante su llenado y vaciado para distintas presiones. ....	69
<b>Figura 2.16:</b> Esquema del espectrómetro láser IR por diferencia de frecuencias. ....	72
<b>Figura 2.17:</b> Célula de descarga en cátodo hueco .....	76
<b>Figura 2.18:</b> Sistema óptico multipaso: forma y dimensiones de los espejos .....	78
<b>Figura 2.19:</b> Imágenes de la línea de gases. ....	80
<b>Figura 2.20:</b> Montaje experimental para la modulación de la descarga. ....	82
<b>Figura 2.21:</b> Sistema experimental para el empleo de la técnica de doble modulación en el estudio del ion $\text{NH}_3\text{D}^+$ .....	87
<b>Figura 2.22:</b> Esquema del reactor de plasmas del laboratorio de Plasmas Fríos .....	93
<b>Figura 2.23:</b> Estructura de un analizador cuadrupolar. ....	95
<b>Figura 2.24:</b> Detalle del Prisma QMS 200. ....	98
<b>Figura 2.25:</b> Detalle del PPM 421. ....	99
<b>Figura 2.26:</b> Espectro de energía-masas de la descarga de una mezcla de Ar + 0.16% $\text{H}_2$ a 8 Pa. ....	101
<b>Figura 2.27:</b> Esquema detallado de la sonda de Langmuir doble. ....	103
<b>Figura 2.28:</b> Curva característica de la sonda doble de Langmuir. ....	104

## CAPÍTULO 3

<b>Figura 3.1:</b> Espectro SRS de la rama Q de la componente $\nu_1$ del par de Fermi del $\text{CO}_2$ en una HCPCF. ....	114
<b>Figura 3.2:</b> Mismo espectro de Figura 3.1 con trazos superiores ampliado x100. ....	115
<b>Figura 3.3:</b> Adaptada de la Figura 2 de [Bar82] .....	116
<b>Figura 3.4:</b> Espectro SRS de la rama Q de la componente $2\nu_2$ del par de Fermi del $\text{CO}_2$ . ....	118
<b>Figura 3.5:</b> Adaptada de la Figura 6 de [Sai90]. ....	119
<b>Figura 3.6:</b> Espectro SRS de la rama Q del $^{16}\text{O}_2$ . ....	121
<b>Figura 3.7:</b> Adaptada de la Figura 3 de [Rou92] .....	122



## CAPÍTULO 4

<b>Figura 4.1:</b> Espectro observado hacia Orion-IRc2.....	131
<b>Figura 4.2:</b> Espectro observado hacia B1-bS .....	132
<b>Figura 4.3:</b> Distribución de iones en una descarga de cátodo hueco de una mezcla de ( $H_2 + N_2$ ) a 8 Pa y 150 mA con proporción variable de $N_2$ .....	134
<b>Figura 4.4:</b> Distribución de iones frente a la masa en una descarga de cátodo hueco de una mezcla de $H_2$ (7.4 Pa) + $D_2$ (2.4 Pa) + $N_2$ (2.4 Pa) a 150 mA. ....	135
<b>Figura 4.5:</b> En el intervalo 3333.8-3334.85 $cm^{-1}$ espectro infrarrojo de la descarga, el espectro experimental de transmitancia del $NH_3$ y el espectro de transmitancia del $NH_3$ generado a partir de HITRAN.....	137
<b>Figura 4.6:</b> Porción de la banda $\nu_4$ del $NH_3D^+$ en el centro de la banda..	140
<b>Figura 4.7:</b> Otros ejemplos de líneas de la banda $\nu_4$ .....	141
<b>Figura 4.8:</b> Líneas aisladas de la progresión ${}^1Q_3(J)$ registradas en este trabajo .....	141

<b>Tabla 4.1:</b> Líneas ajustadas, Residuos tras el ajuste, Asignación de los números cuánticos .....	144
<b>Tabla 4.2:</b> Constantes derivadas del ajuste.....	146

## CAPÍTULO 5

<b>Figura 5.1:</b> Espectros de la Nebulosa del Cangrejo .....	152
<b>Figura 5.2:</b> Líneas R(6) de las bandas $\nu=1-0$ y $\nu=2-1$ de ${}^{40}ArH^+$ .....	156
<b>Figura 5.3:</b> Líneas R(0) y R(3) del isotópologo ${}^{36}ArH^+$ .....	158
<b>Figura 5.4:</b> Líneas R(0) y R(2) del isotópologo ${}^{38}ArH^+$ .....	161

<b>Tabla 5.1:</b> Centros de línea observados, Sus incertidumbres $1\sigma$ estimadas, y las constantes espectroscópicas de ${}^{36}ArH^+$ .....	159
<b>Tabla 5.2:</b> Coeficientes Dunham independientes de la masa para $ArH^+$ ..	163
<b>Tabla 5.3:</b> Transiciones ro-vibracionales medidas y calculadas de los isotópologos de $ArH^+$ .....	165

---

## CAPÍTULO 6

---

<b>Figura 6.1:</b> Evolución de la temperatura y densidad electrónicas en función de la fracción de $H_2$ para las descargas de 1.5 Pa y 8 Pa .....	179
<b>Figura 6.2:</b> Distribuciones relativas de iones en función de la fracción de $H_2$ para la descarga de 1.5 Pa.....	181
<b>Figura 6.3:</b> Igual que la Figura 6.2 pero para la descarga de 8 Pa .....	182
<b>Figura 6.4:</b> Distribuciones relativas de iones para la descarga de 1.5 Pa..	184
<b>Figura 6.5:</b> Distribuciones relativas de iones para la descarga de 8 Pa.....	185
<b>Figura 6.6:</b> Coeficientes cinéticos para las reacciones por impacto electrónico e ion-molécula más relevantes en las descargas de Ar/ $H_2$ en función de la temperatura electrónica. ....	187
 <b>Tabla 6.1:</b> Reacciones homogéneas y coeficientes cinéticos. ....	 176
<b>Tabla 6.2:</b> Procesos Heterogéneos.....	178



